{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1890 . Jan.-Juni.

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

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

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

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

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

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

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

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

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

Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1890

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPmg

UNIVERSITÉ DE PARIS - BIBLIOTHÈQUES DE L'
ORSAY

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

DREIUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

JANUAR — JUNI.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1890.

Chem. techn. u. elektrochem. Institut
der Grossh. Technischen Hochschule
Darmstadt
ANGEKAUFT
Ausgeschieden
Hessische Landes- und
Hochschulbibliothek
Darmstadt

Sitzung vom 13. Januar 1890.

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

Der Vorsitzende beklagt, die erste Sitzung im neuen Jahre mit Trauerbotschaften eröffnen zu müssen.

Am 27. December hat die Deutsche chemische Gesellschaft durch den Tod des Hrn. Commercienraths

ERNST SCHERING

einen schweren Verlust erlitten.

Wohl wussten ihn seine Freunde seit längerer Zeit leidend, allein es hatte sich in seinem Befinden ein Gleichgewichtszustand hergestellt, welcher sie hoffen liess, dass ihm noch viele Jahre beschieden seien.

Der Hintritt dieses Mannes wird in weiten Kreisen schmerzlich empfunden werden. Wir Alle, die wir hier versammelt sind, erinnern uns, dass wir in E. Schering einen der Begründer unserer Gesellschaft verlieren, und gedenken in Dankbarkeit der langjährigen wichtigen Dienste, welche er als Schatzmeister derselben geleistet hat. Er hatte dieses wichtige Amt gleich bei der Bildung der chemischen Gesellschaft übernommen, in einer Zeit also, in welcher wir mit Schwierigkeiten aller Art zu kämpfen hatten, und wenn diese Schwierigkeiten rasch überwunden wurden, und wir heute in wohlgeordneten Verhältnissen leben, so wissen wir, dass wir diese gedeihliche Entwicklung zumal der umsichtigen Verwaltung unseres Schatzmeisters in den ersten Jahren nach unserer Vereinigung danken, welcher weise Sparsamkeit mit liberalster Befriedigung aller wahren Bedürfnisse der Gesellschaft zu verbinden verstand.

Allein wenn in der heutigen Sitzung der Natur der Sache nach in erster Linie das Bild des eifrigen Vereinsgenossen und des unermüdlichen, erfolgreichen Beamten in uns auftaucht, so hat doch eine nicht geringe Anzahl der hier Anwesenden zu dem Dahingeschiedenen in weit näheren Beziehungen gestanden. Ich sehe in dieser Versammlung Viele, welche in dem Verewigten einen selbstlosen, werkthätigen Freund betrauern, dessen reiche Erfahrung dem Rathsuchenden, dessen Kraft und Zeit dem Hilfsbedürftigen jederzeit unverkürzt zur Verfügung standen.

Allein weit über den Kreis der Freunde, weit über die Begrenzung der Deutschen chemischen Gesellschaft hinaus ist Ernst Schering ein dankbares Andenken gesichert. Sein Name ist unzertrennlich mit den grossen fabricatorischen Betrieben verknüpft, welche die umfassende Kenntniss, die unverwüstliche Thatkraft und die eiserne Ausdauer des Mannes in's Leben gerufen haben. E. Schering ist ganz eigentlich ein Pionier auf dem Felde der chemischen Industrie in unserem Vaterlande gewesen. Bis gegen die Mitte des Jahrhunderts hin war die chemische Industrie in Deutschland nur sehr einseitig vertreten. Die fabrikmässige Gewinnung der Pflanzenalkaloïde war zwar bereits eine schwunghafte und hatte die Production des Auslandes vielleicht schon überflügelt, allein in der Darstellung reiner Mineralpräparate waren bislang keine erheblichen Fortschritte gemacht worden. Nach dieser Richtung hin fand die Thätigkeit des unternehmenden jungen Mannes einen weiten Spielraum. Es waren zunächst die Metalljodide und -Bromide, welche seine Aufmerksamkeit in Anspruch nahmen. Bromkalium und Jodkalium, welche die sich wunderbar entfaltende Photographie in grossen Quantitäten verbrauchte, wurden von Schering in Krystallen gewonnen, wie sie von ähnlicher Schönheit früher nicht gesehen worden waren. Hieran reihten sich bald andere Mineralsalze, zumal für die Zwecke der Pharmacie, deren Reinheit mit derjenigen der Metallhalogenide wetteiferte. Auf allen Ausstellungen waren die Schering'schen Präparate Gegenstand der Bewunderung. Die Anfangs sehr beschränkten Werkstätten mussten sehr bald erweitert werden, und schon nach wenigen Jahren hatte sich die fabricatorische Thätigkeit des Mannes den Weltmarkt erobert. Welchen Umfang die von Schering begründeten industriellen Betriebe schliesslich angenommen haben, bis für

ihre Leitung die Kraft des Einzelnen nicht mehr ausreichte und eine neue Organisation erforderlich ward, ist in chemischen Kreisen allseitig bekannt.

Der Verewigte hat inmitten dieser aufreibenden Geschäftsthätigkeit jederzeit ein lebendiges Interesse für die Fortschritte der Wissenschaft behalten; er war stets bereit, die reichen Hülfsmittel seiner grossartigen Werkstätten in den Dienst der Forschung zu stellen, und es war ihm jedesmal eine besondere Freude, wenn er Prachtexemplare chemischer Verbindungen, wie sie bei dem grossen Maassstabe seiner Operationen nicht selten auftraten, den Sammlungen wissenschaftlicher Institute einverleiben konnte. Das chemische Laboratorium der hiesigen Universität besitzt aus Schering's Händen eine Druse von Jodkrystallen, wie sie vielleicht zum zweiten Male nicht existirt und welche seit Jahren die Studirenden mit Bewunderung erfüllt.

Dem Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft sind von befreundeter Hand eingehendere Mittheilungen über den Lebensgang des Dahingeschiedenen zugesagt. Sie werden uns manch' nützliche Lehre bringen und namentlich zeigen, in wie hohem Grade Schering's Thätigkeit die Dankbarkeit der Fachgenossen sowohl auf wissenschaftlichem wie auf technischem Gebiete beansprucht.

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

Noch, fährt der Vorsitzende fort, wird uns ein schmerzlicher Verlust aus Brasilien gemeldet. Am 26. November v. J. ist

Dr. WILHELM MICHLER,

Professor der technischen Chemie an der polytechnischen Schule zu Rio de Janeiro aus dem Kreise der Lebenden geschieden.

Der Tod des trefflichen Forschers auf der Höhe des Lebens ist für die Wissenschaft ein schwerer Verlust. Seit einer langen Reihe von Jahren war derselbe ein ebenso

eifriges wie erfolgreiches Mitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft, deren Berichte ihm zahlreiche wichtige Mittheilungen verdanken. Ich will nur an seine schönen Versuche über die völlig substituirten Harnstoffe erinnern. Bis zu seiner Arbeit waren nur die primär-, secundär- und tertiär-substituirten Harnstoffe bekannt. Durch Einwirkung von Phosgengas auf secundäre Amine lehrte Michler die quartär-substituirten kennen, und, was unendlich viel wichtiger war, er entdeckte bei dieser Gelegenheit die interessante Gruppe der Harnstoffchloride, deren Reactionsfähigkeit ihn sofort in den Stand setzte, hochsubstituirte Harnstoffe, theilweise von höchst complicirter Constitution, in fast unübersehbarer Mannichfaltigkeit zu erzeugen. Hiermit war eine Fundgrube eröffnet, die er jahrelang theils allein, theils mit seinen Schülern ausbeuten konnte, ohne sie zu erschöpfen.

Ganz unerwartete Ergebnisse wurden bei der Einwirkung des Phosgengases auf tertiäre aromatische Amine erhalten, insofern das eine mit dem Carbonyl verbundene Chloratom in die aromatische Gruppe eingreift. Dimethylanilin liefert mit Phosgengas das Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure, aus dem unter dem Einflusse des Wassers die Säure entsteht. Eine neue Synthese complexer aromatischer Säuren war gegeben.

Aber auch zu hochgegliederten aromatischen Ketonen führte die erweiterte Anwendung der Phosgengasreaction. Das eben genannte Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure verwandelte sich bei der Einwirkung von Dimethylanilin bei hoher Temperatur in ein Benzophenon mit methylirten Amidgruppen, dessen Ketonnatur sofort durch Reduction festgestellt ward.

Die Versuche mit Phosgengas veranlassten den glücklichen Experimentator, auch die Wirkung des Chlorids der Aethyloxalsäure auf die tertiären aromatischen Amine in den Kreis seiner Forschungen zu ziehen. Auch hier greift das Chloratom in den aromatischen Kern ein. Wieder diente das Dimethylanilin als Träger der Reaction. Bei der Wechselwirkung beider Substanzen entstand der Aether einer phenylirten Glyoxylsäure mit einer dimethylirten Amidgruppe im Kern.

Die letzten Mittheilungen von Michler in unseren Berichten — über die Einwirkung von Phosgengas auf aromatische Diamine — gehen bis zum Jahre 1881 zurück.

Von da ab verlässt der Forscher das mit so grossem Erfolge bebaute Gebiet, indem er in neue Bahnen einlenkt.

Welcher Art diese Bahnen waren, erhellt, wenn wir einen flüchtigen Blick auf Michler's Lebensgang werfen, wie ihn uns sein Freund, Dr. Emil A. Göldi, in einem dem Vorstand bereits zugegangenen warmen Nachrufe schildert, welcher demnächst in den Berichten erscheinen wird. Wir erfahren aus demselben, dass Wilhelm Michler aus Schwaben stammte, dass er seine Studien auf dem Polytechnicum in Stuttgart und der Universität Zürich gemacht und an letzterer sich im Jahre 1874 als Privatdocent habilitirt hatte. Im Jahre 1881 nahm er einen Urlaub zu einer längeren Forschungsreise nach Südamerika, auf welcher er zunächst Buenos-Ayres und dann die Südprovinzen von Brasilien besuchte, um später einen längeren Aufenthalt in Rio de Janeiro zu nehmen. Dort wurde er mit einer Reihe einflussreicher Männer bekannt, welche ihn schliesslich bestimmten, in die Stellung eines Professors der Chemie an der polytechnischen Schule der Hauptstadt einzutreten. Dieser Schule widmete er sich nunmehr mit der ganzen Energie seiner enthusiastischen Natur, so dass es ihm gelang, das Studium der Chemie schon in wenigen Jahren zu einer Blüthe zu entfalten, welche man bis dahin in Brasilien nicht geahnt hatte. Die Verdienste, welche er sich in dieser Stellung um das Land erworben hat, werden heute nach seinem Tode allseitig und unverkürzt anerkannt. Während seines Lebens scheinen jedoch dem Fremden in dem von ihm adoptirten Lande bittere Erfahrungen nicht erspart geblieben zu sein, so schliesse ich wenigstens aus einem längeren Brief, den ich vor einiger Zeit von ihm erhielt. Gelegentlich der Uebernahme einer in Brasilien zu begründenden agricultur-chemischen Versuchs-Station seitens eines jungen deutschen Landsmannes hatte es der treffliche Mann für seine Pflicht gehalten, mich — leider zu spät für den vorliegenden Fall — auf die mannichfaltigen Enttäuschungen, zumal in den wirthschaftlichen Beziehungen zur Regierung, aufmerksam zu machen, auf welche der nach Brasilien Uebersiedelnde gefasst sein müsse. Auch scheint Michler von der Umgestaltung der Monarchie in eine Republik eine Verminderung der angedeuteten Uebelstände nicht erwartet zu haben. Wir erfahren jedenfalls, dass er unmittelbar nach der Abdankung Dom Pedro II. im November v. J. den

Entschluss fasste, aus dem brasilianischen Staatsdienste auszutreten. Die Nachricht von der politischen Umwälzung traf ihn auf dem Krankenlager. Seine eiserne Gesundheit war seit einiger Zeit erschüttert, theilweise wohl, weil er sich grössere Anstrengungen auferlegt hatte, als ein in tropischen Lebensbedingungen sich Einbürgernder ertragen kann, theilweise vielleicht auch in Folge von Verletzungen, welche er bei einem Pferdeeisenbahnunfall erlitten hatte. Bettlägerig, hatte er seinen Freund Dr. Göldi, der ihn besuchte, gebeten, am nächsten Tage wiederzukommen, um ihm bei Abfassung seines Gesuches um Entlassung aus der Stellung an der polytechnischen Schule behülflich zu sein. Als der Genannte am nächsten Morgen in der Wohnung Prof. Michler's eintraf, fand er seinen Freund nicht mehr unter den Lebenden.

Die Anwesenden ehren das Andenken des Verewigten, indem sie sich von ihren Sitzen erheben.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann berichtet, dass der in der General-Versammlung vom 20. December 1889 zum Ehrenmitglied erwählte Professor Dr. J. H. van't Hoff in Amsterdam, ebenso dass sämmtliche in der General-Versammlung gewählte Mitglieder des Vorstandes die auf sie gefallene Wahl dankend angenommen haben.

Der Vorstand für das Jahr 1890 ist demnach in folgender Weise zusammengesetzt:

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:
J. F. Holtz.

Bibliothekar:
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.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren

Grandmougin, Mülhausen i. E.;
Ellinger, Alexander, Reinglass, Paul, Miner, Dwight, } Berlin;
Wenzel, Adolph, Wender, Dr. N., Sonnenthal, S. Ritter von, } Czernowitz;
Romyn, Gysbert, Leiden;
Bond, L. M., Ensley, Alabama, U. S. A.;
Bandrowski, Dr. F. X., Lemberg;
Hoffmann, Dr. Albert, Mainz.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ritsert, Eduard, Carlstr. 18, Berlin (durch C. Reimarus und J. Biedermann);

Papendieck, August, Wittelsbacher Platz 3, } München (durch H. v. Pechmann und A. Jonas);
Senfter, Ludwig, Hirtenstrasse 11/2, }

Groll, Dr. Alexander, } Höchst a. M. (durch A. Laubenheimer und H. Weil);
Merling, Dr. Georg, }

Bexelius, E., } agricult. chem. Laborat., Göttingen (durch
Schulze, K., } B. Tollens und F. Mayer);

Claus, Carl, chem. Laborat., Jena (durch L. Knorr und H. Laubmann);

Krüger, Dr. R., } physiolog. Institut, Leipzig
Welzel, H., } (durch E. Drechsel und M. Siegfried);

Eschweiler, Dr. W., Assistent a. d. k. techn. Hochschule, Hannover (durch K. Kraut und Ferd. Tiemann);

Altmann, Paul, Apotheker, Berlin (durch S. Gabriel und J. Biedermann);

Sundeck, Prof. Dr. E., phys. chem. Inst., } Helsingfors
Kompa, Gustav, Polytechnikum, } (durch E. Hjelt und O. Aschan);

Stobbe, Dr. Johann, Kramerstrasse 3, I, } Leipzig (durch
Prins, Carl, Ingenieur, Härtelstr. 6, } J. Wislicenus und R. Behrend);

Waldbauer, Dr. Julius, Griesheim a. M. (durch C. Häussermann und F. Ganther;

Kay, Pereg, } Chemisches Univers.-Laborator. Zürich } (durch V. Merz und A. T. Masou);
Goodlatte, Winder, }
Trechsler, Heinrich, }
Vlauber, Alfred, }
Paschkowetzki, Salomon, }
Nebelthau, Friedrich, }

Oppelt, Otto, Chemnitz i. S.,

Komoll, Emil, Auguststrasse 64, II, Berlin (durch H. Landolt und W. Marckwald);

Garvett, J. C., 2 Blackburne Terrace, Liverpool (durch A. Pinner und G. T. Moody;

Dekhuyzen, Dr. M. C., Universität Leiden [Holland] (durch O. Döbner und F. Tiemann);

Kesselkaul, Ludwig, anorg. Laboratorium, Aachen (durch A. Classen und J. Messinger);

Toussaint, Robert, Universitätsstrasse 36, Strassburg i. E. (durch R. Fittig und L. Wolff);

Haber, F., Marienstr. 11,
Manoukian, W., Friedrichstrasse 78,
} Berlin (durch O. Bergami und A. Bistrzycki);

Ganoff, Chr.,
Swäschnikoff, Peter,
} Labor. des Polytechn. Zürich (durch A. Hantzsch und E. Hagenbach);

Clemm, August, Albrechtstrasse 17, Berlin NW. (durch C. Reimarus und J. Biedermann).

Duden, Paul,
Geuther, Theodor,
} chem. Labor. Jena (durch L. Knorr und H. Laubmann;

Kiby, Wilhelm, Herrentr. 48, Karlsruhe,
Schestopal, Dr. Const.,
Brief, Adolf M.,
Umansky, Mojsy,
Schweitzer, Rudolf, Amalienstrasse 8, Karlsruhe,
} chem. Labor. Karlsruhe (durch C. Engler und E. Dieckhoff);

Berlé, Bernhard,
Fritsch, Martin,
Jenisch, Karl,
Reimann, Albert,
Seeberger, Ludwig,
} Arcisstr. 1, München (durch E. Bamberger und H. Rape);

Taufkirch, Heinrich,
Dessauer, Hans,
Strobach, Carl,
Young, Georg,
Fraas, Richard,
Richard, Bernhard,
Jungmann, Emil,
Henle, Benedikt,
Ohler, Ludwig,
Steinitz, Jos.,
Schwarz, Carl,
Gernsheim, Alfred,
Willmer, Wilhelm,
Leban, Giuseppe,
Tambosi, Carlo,
} techn. Hochschule, München (durch W. v. Miller und J. Plöchl);

Mintz, N.,
Kernbaum, A.,
} chem. Labor. d. Polytech., Riga (durch C. A. Bischoff und O. Nastvogel);

Kahlbaum, Dr. H., Assist.,
Hesse, A.,
Ahrens, C.,
Reinhardt, G.,
} Univ.-Labor., Göttingen (durch O. Wallach u. Fr. Heusler);

Colefax, Arthur, chem. Institut Strassburg i. E. (durch R. Fittig und L. Wolff);

Abeks, Arnold,
Hoffmann, Eduard,
Bickes, Theodor,
Meyenburg, Friedrich v.,
} chem. Univ.-Labor. Heidelberg (durch V. Meyer und Paul Jacobson);

Schreiber, Rudolf, Mauerstrasse 26 II,
Abegg, Richard, Thiergartenstrasse 17a,
} Berlin (durch S. Gabriel und A. L. Drory);

Hellmig, Clemens, Bautznerstr. 27, Dresden
Butter, Fritz, Feldstr. 10b,
Klein, Otto, Bahnhofstr. 19,
Krömer, Hermann, Schiesswerderpl. 17,
Passon, Max, Münzstr. 8,
} Breslau (durch A. Ladenburg und H. Baurath);

Schiff, Felix, Esslinggasse 7, Wien (durch G. Goldschmiedt und R. Wegscheider);

Edeleano, Dr. L., Chef des travaux chimiques, Taurulin 26, Bukarest (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Easterfield, Thomas H., Peterstr. 6,
Enoch, Karl, Alte Kaserngasse 16,
Thieme, Bruno, Domerschulgasse 15,
} Würzburg (durch W. Wislicenus und J. Tafel);

Grusow, N.,
Georgijewitz, A.,
} Lehrer a. d. Gewerbeschule Krasnoufimsk, Gouv. Permj (durch L. Jawein und A. Thillot);

Marshall, F. Rhymer, D. Sc., 4 E. Castle Road, Merchiston, Edinburg (durch J. F. Holtz und R. Daum).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

640. Bernthsen, A. A text-book of organic chemistry. Transl. by George M'Gowan. London 1889.

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 36. Lfrg. (Natrium—Nitrile.) Breslau 1889.

641. Béhal, Auguste. Études théoriques sur les composés azoïques et leur emplois industriels. Paris 1889. (Von Hrn. C. Haeussermann.)

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Hofrath Professor Dr. C. Engler aus Karlsruhe.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

1. A. Hantzsch und Alfred Werner: Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen.

(Eingegangen am 20. December 1889; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diejenigen Fälle von Isomerie, welche nach der Structurtheorie nicht zu erklären sind, werden gegenwärtig bekanntlich fast durchweg nach van't Hoff und Wislicenus auf Verschiedenheit der räumlichen Lagerung der Atome im Moleküle zurückgeführt und als geometrisch oder stereochemisch Isomere betrachtet.

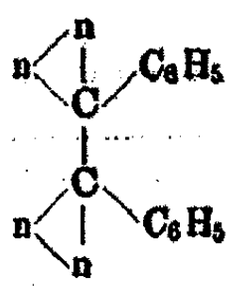
Es ist überflüssig, auf diese allgemein bekannte und fast allgemein anerkannte Hypothese an dieser Stelle nochmals einzugehen; um so weniger, als die drei Hauptsätze derselben auch in diesen Berichten von K. Auwers und V. Meyer [1]) wiedergegeben sind; es ist indess nicht überflüssig, hervorzuheben, dass sich alle bisherigen Betrachtungen über räumliche Isomerie allein auf das Kohlenstoffatom beziehen: Die Isomerie beruht entweder auf dem Vorhandensein eines resp. mehrerer sogen. asymmetrischer Kohlenstoffatome $C\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\\R_3\\R_4\end{smallmatrix}$ oder auf der verschiedenen Vertheilung der Substituenten an einem Complexe von zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen $>C=C<$.

Allein während sich hiernach die grosse Mehrzahl dieser geometrisch Isomeren, besonders auch in ihren gegenseitigen Beziehungen, nach den speciellen Vorstellungen von J. Wislicenus, auf überraschend einfache Weise erklären lässt, so hat sich doch eine kleine Gruppe isomerer Substanzen diesen Anschauungen wenigstens nicht ohne weiteres unterordnen lassen. Die isomeren Monoxime und Dioxime des Benzils sind nach den scharfsinnigen Untersuchungen von K. Auwers und V. Meyer ebenso sicher isomer, als sicher nicht strukturisomer. Die Verschiedenheit dieser Oxime wird nach den genannten Forschern allerdings auch auf geometrische Isomerie, und zwar auf verschiedene räumliche Anordnung der Radicale C_6H_5 und NOH in Bezug auf die Gruppe der durch einfache Bindung verknüpften zwei Kohlenstoffatome zurückgeführt. Sie ertheilen z. B. den

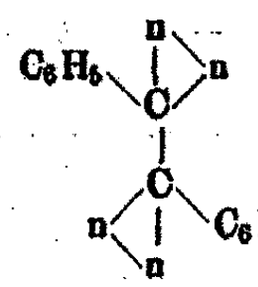
[1]) Diese Berichte XXI, 784.

drei Benzildioximen folgende Formeln[1]), in welchen ebenfalls der Uebersichtlichkeit wegen die Gruppe =NOH durch das Symbol wiedergegeben werden soll:

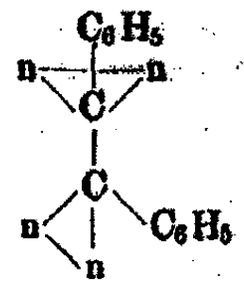
I.



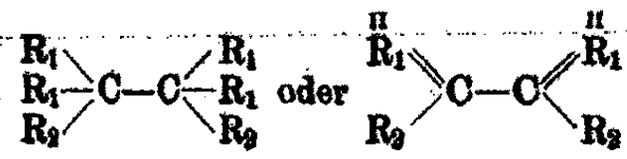
II.



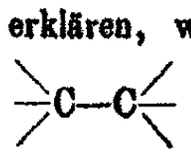
III.



Allein, wie Auwers und V. Meyer ebenfalls entwickelt haben, ist die diesen stereochemischen Formeln zu Grunde liegende Anschauung mit dem sogen. zweiten Satze van't Hoff's nicht direct vereinbar; denn nach diesem sind zwei durch nur eine Affinitätseinheit verbundene Kohlenstoffatome um diese Verbindungsaxe drehbar. In Körpern der Form



(welch' letzterer die Benzildioxime entsprechen) ist die gegenseitige räumliche Lagerung der Substituenten (R_1 und R_2) in Folge dieser Drehbarkeit nicht fixirt, und es sollten daher auch die obigen stereochemischen Formeln der Benzildioxime nach diesem Satze nur mehr oder weniger begünstigte Zustände der intermolecularen Atombewegung eines und desselben Moleküles, nicht aber an sich verschiedene Atomgruppirungen, d. i. wirkliche Isomere darstellen. K. Auwers und V. Meyer bezweifeln daher die allgemeine Giltigkeit dieses zweiten Satzes von vant' Hoff; sie nehmen vielmehr an, dass zwei Kohlenstoffatome auf zwei verschiedene Arten mit einander durch einfache Bindung verknüpft sein können; erstens auf die normale Art, welche die freie Drehbarkeit des Systems um seine Verbindungsaxe gestatte, und auf eine zweite, allerdings seltener auftretende Weise, bei welcher diese Rotation nicht eintreten könne[2]). Dieser letztere Fall liege gerade bei den isomeren Oximen des Benzils vor, so dass z. B. obige Formeln gesonderten Formen, d. i. isomeren Körpern entsprächen.

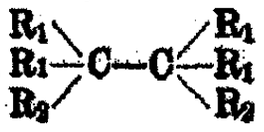
Um weiter zu erklären, wie unter Umständen die freie Drehbarkeit des Systems  um seine Verbindungsaxe aufgehoben

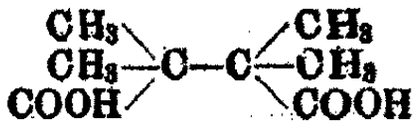
---

[1]) Diese Berichte XXI, 790.

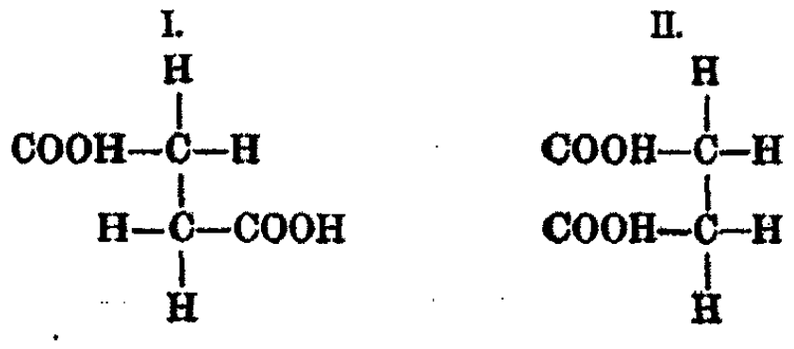
[2]) Diese Berichte XXI, 815.

werden könne, stellen V. Meyer und E. Riecke[1]) eine sehr geistreiche, aber etwas complicirte Hypothese auf über das Wesen der Valenz, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Die Berechtigung derartiger Anschauungen schien vor Kurzem noch durch eine weitere Beobachtung gestützt zu werden; es hatte den Anschein, als ob auch isomere Körper der Form  in Gestalt zweier verschiedener Tetramethylbernsteinsäuren



existiren[2]); allein wie K. Auwers und V. Meyer kürzlich mitgetheilt haben, ist die eine dieser beiden angeblich isomeren Tetramethylbernsteinsäuren vielmehr $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure[3]), oder vielmehr, nach Privatmittheilung V. Meyer's, wahrscheinlich unsymmetrische $\alpha\alpha$-Trimethylglutarsäure: $COOH.C(CH_3)_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$. Auch überzeugte sich der Eine von uns (Hantzsch) schon vor einiger Zeit auf Anregung von F. Herrmann, dass durch Reduction von Fumarsäure und Maleïnsäure unter den grössten Vorsichtsmaassregeln, bei Behandlung mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom bei 0^0, nicht verschiedene, sondern identische Bernsteinsäuren hervorgehen. Die Verbindungen aus Fumarsäure (1) und aus Maleïnsäure (2):



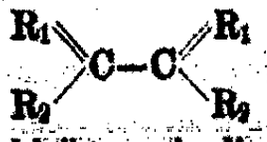
entsprechen also nicht isomeren Formen; vielmehr wird sich die weniger begünstigte Gruppirung (2) sofort in die begünstigte Lagerung (1) durch Drehung verwandelt haben.

Es ist also Isomerie bei Körpern von der allgemeinen Form bisher mit Sicherheit nicht nachgewiesen, und der zweite Satz van't Hoff's, dass für derartige Substanzen bei einfacher Kohlenstoffbindung nur mehr oder weniger begünstigte Atomlage-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 946.
[2]) Diese Berichte XXII, 2011.
[3]) Diese Berichte XXII, 3005.

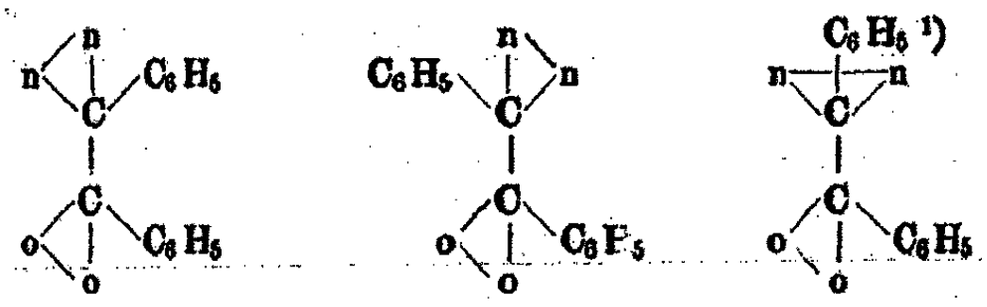
rungen, aber nicht wirkliche stereochemisch Isomere existiren, gilt hiernach doch allgemein, mit alleiniger Ausnahme der nach dem Typus



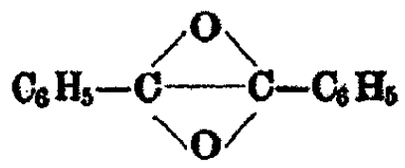
gebauten Monoxime und Dioxime des Benzils. So bleibt auch die Hypothese von V. Meyer und E. Riecke vorläufig auf diesen einzigen Fall beschränkt, ganz abgesehen natürlich davon, dass sie an sich nicht nur berechtigt, sondern vollständig richtig sein kann.

Allein der angezogenen Entwicklung zu Folge sollten auch statt der bekannten 2 isomeren Monoxime des Benzils deren drei existiren, mit den stereochemischen Formeln:

I. II. III.



und endlich vermag man nicht recht einzusehen, warum gerade nur die Oxime des Benzils, und nicht auch dieses selbst derartige eigenthümliche Isomerien aufweisen. Ist doch gerade nach V. Meyer[2]) das »Isobenzil« ein Structurisomeres des Benzils, und zwar wegen seiner Indifferenz gegen Hydroxylamin im Sinne der Formel



constituirt.

Dieser letztere Umstand, d. i. die Thatsache, dass nur die Oxime des Benzils stereochemische Isomerien aufweisen, fällt noch mehr ins Gewicht, wenn man einen zweiten, vielfach untersuchten, aber immer noch nicht befriedigend erklärten Fall von Isomerie bedenkt: denjenigen der Existenz zweier isomerer Oxime des Benzaldehydes. Die betr. Oxime sind zwar bis vor Kurzem nach den eingehenden Arbeiten Beckmann's[3]) als Structurisomere aufgefasst worden, deren Verschiedenheit auf verschiedene Constitution der Oximidgruppe (NOH) zurückzuführen sei. Das gewöhnliche Ben-

---

[1]) Für (O) wird (o—o) gesetzt.

[2]) Diese Berichte XXI, 809.

[3]) Diese Berichte XXII, 429, 516, 1531 und 1591.

zaldoxim enthalte die normale Gruppe >NOH, das Isoderivat die abnorme Gruppe $\begin{array}{l}\diagup\text{NH}\\ \text{O}\diagdown\end{array}$:

Benzaldoxim, $C_6H_5.CH{:}NOH$. Isobenzaldoxim, $C_6H_5.CH\begin{array}{l}\diagup\text{NH}\\ \text{O}\diagdown\end{array}$

Allein H. Goldschmidt [1]) hat kürzlich überzeugend dargethan, dass obige Formel des Isoaldoxims unhaltbar ist. Beckmann beweist nur, dass der aus diesem Oxim erhaltene feste Benzyläther das Benzil am Stickstoff gebunden enthält [2]); in derselben Publication wird erwähnt, dass der Aethyläther des β-Aldoxims mit Salzsäure Chlormethyl abspaltet, was »auf Umlagerung beruhen kann, die bei der Alkylirung stattfindet«, und nach loc. cit. S. 1536 »entstehen bei der Veresterung des β-Benzaldoxims neben den β-Aethern bisweilen grosse Mengen Producte, welche sich gegen Jodwasserstoffsäure wie α-Aether verhalten«.

H. Goldschmidt beweist nun positiv, dass das β-Aldoxim genau wie die α-Verbindung mit Phenylisocyanat nach Art aller normalen Oxime mit einer Hydroxylgruppe reagirt; ja, eine Spur Salzsäure wandelt das Additionsproduct des β-Benzaldoxims in das des α-Benzaldoxims um, was unmöglich wäre, wenn das erstere zufolge Beckmann's Auffassung der Formel $C_6H_5.CH\begin{array}{l}\diagup\text{N.CONHC}_6\text{H}_5\\ \text{O}\diagdown\end{array}$ entspräche. H. Goldschmidt schliesst seine sehr bemerkenswerthe Untersuchung mit den Worten:

»Nach dem oben Entwickelten fällt der Unterschied, den man zwischen der Isomerie der Benzaldoxime einerseits und der Benzildioxime andererseits gemacht hat, fort. Man hat keinen Grund mehr, bei den beiden Klassen isomerer Oxime verschiedene Ursachen der Isomerie anzunehmen. Was diese Ursache eben ist, lässt sich jetzt wohl noch nicht sagen. Vielleicht liegt thatsächlich eine Art von stereochemischer Isomerie vor, welche jedoch durch die bisher bekannt gewordenen Hypothesen ihre Deutung nicht findet.«

Forscht man nun in der Literatur noch weiter nach solchen Isomerien, welche zur Zeit noch nicht, oder noch nicht genügend erklärt worden sind, so findet man zunächst, dass Piutti [3]) eine Oximidoätherbernsteinsäure entdeckt hat, welche zwar dieselbe Constitution wie die von Ebert aus Succinylobernsteinsäureäther erhaltene Aethersäure, also die Formel $COOC_2H_5.CNOH.CH_2.COOH$, aber ganz andere

[1]) Diese Berichte XXII, 3113.
[2]) Diese Berichte XXII, 1531.
[3]) Diese Berichte XXII, Ref. 241.

Eigenschaften besitzt. Wahrscheinlich liegt die Sache hier genau wie bei den Benzaldoximen, und die versuchsweise für das neue Isomere aufgestellte Formel $COOC_2H_5 . C\begin{cases} O \\ | \\ NH \end{cases} - CH_2 . COOH$ wird das gleiche Schicksal erleiden, wie die des Isobenzaldoxims. Sodann erinnert man sich sogleich der verschiedenen merkwürdigen »Modificationen« der Hydroxamsäuren, deren Structurformel nach Lossen's neuester Untersuchung die folgende ist: $C_xH_y.C\begin{cases} OH \\ \\ NOH \end{cases}$. Endlich gehören hierher die von J. V. Janovski aufgefundenen zwei isomeren *p*-Azoxytoluole[1]) und Trinitroazotoluole[2]), welche zum Theil auch verschiedene Substitutionsproducte liefern. Bezüglich dieser Azokörper bemerkt auch Janovski, dass »der Isomeriefall ein stereochemischer ist und nur eine Analogie bietet zu den stereochemischen Isomerien, die V. Meyer in seiner Arbeit über Dioxime und Monoxime des Benzils beschrieben hat.«

Sieht man von den isomeren Trithioaldehyden und Ketonen[2]) vorläufig an dieser Stelle ab, so liegt die Frage nahe, ob die erwähnten Isomerien nicht sämmtlich durch das gleiche Prinzip erklärt werden könnten. Dieselben enthalten sämmtlich Stickstoff und sodann entweder Doppelbindung zwischen einem Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom, oder Doppelbindung zwischen 2 Stickstoffatomen. Vielleicht könnte die Ursache dieser Isomerie in gewissen Eigenschaften des Stickstoffatomes zu suchen sein, und zwar, da in manchen dieser Fälle zweifellos geometrische Isomerien vorliegen, in einer verschiedenen räumlichen Anordnung der an das Stickstoffatom gebundenen Gruppen in Bezug auf dieses Atom selbst. Mit anderen Worten, es war zu untersuchen, ob die von van't Hoff und Wislicenus hinsichtlich des Kohlenstoffatomes entwickelte Hypothese sich nicht auch auf das Stickstoffatom, und schliesslich vielleicht sogar auch auf andere polyvalente Atome übertragen liesse.

Hierbei muss zunächst erwähnt werden, dass von zwei verschiedenen Seiten bereits Anschauungen ausgesprochen worden sind, welche der unserigen entfernt ähnlich sind. Willgerodt[3]) äussert gelegentlich zweier angeblich stereochemisch isomeren Dinitrohydrazobenzole eine Ansicht über die räumliche Vertheilung der fünf Stickstoffvalenzen und neuerdings sprechen sogar J. H. Burch[1] und

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1172.
[2]) Diese Berichte XXII, 2599.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 37, 449.

J. E. Marsh[1]) wenigstens von der Möglichkeit, zugleich aber allerdings auch von der in der geometrischen Vorstellung liegenden Schwierigkeit, die Hypothese van't Hoff's auf andere Elemente zu übertragen. Indess ist dieser Gedanke von keiner Seite weiter verfolgt worden.

Die von uns zu entwickelnde Hypothese zur Erklärung dieser geometrischen Isomerien bei Stickstoffverbindungen basirt auf folgender einfachen Voraussetzung:

Die drei Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffatomes (vielleicht auch die Valenzen anderer mehrwerthiger Atome) liegen mit dem Stickstoffatom selbst nicht unter allen Umständen in einer Ebene.

Diese Voraussetzung ist zunächst zu begründen. Es ist zu zeigen, dass die drei Valenzen des Stickstoffatomes bei gewissen Stickstoffverbindungen gar nicht in einer Ebene orientirt sein können.

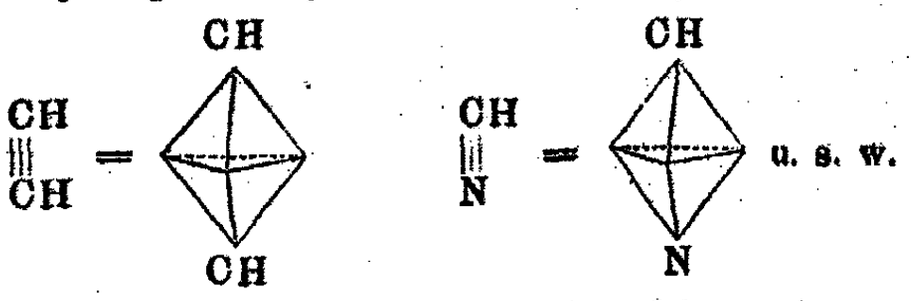
Ganz unabhängig von der Vorstellung, welche man sich a priori über die Richtung der Stickstoffvalenzen bilden mag, ja, selbst wenn man für die einfachsten Stickstoffverbindungen auch den einfachsten Fall für den wahrscheinlichsten erachten mag, dass diese drei Valenzen in einer Ebene, dass also z. B. im Molekül des Ammoniaks alle vier Atome ebenfalls in einer Ebene liegen — in einer Gruppe von Stickstoffverbindungen müssen diese drei Valenzen eine Ablenkung aus der Ebene erfahren haben: erstens in allen denjenigen Stickstoffverbindungen, in welchen die drei Valenzen des Stickstoffatomes an drei Valenzen eines und desselben Kohlenstoffatomes gebunden sind, also in den Cyanverbindungen von der Form $RC \equiv N$, und zweitens in allen denjenigen Stickstoffverbindungen, in welchen das Stickstoffatom N''' eine Methingruppe $(CH)'''$ vertritt, also in den zahlreichen ringförmigen Verbindungen vom Typus des Pyridins, Thiazols, Chinolins u. s. w. Denn in all' diesen Fällen werden von den 4 nach den Ecken eines Tetraëders hin gerichteten Affinitäten des Kohlenstoffatomes drei durch diejenigen des Stickstoffatomes gebunden resp. vertreten, und wenn man auch annehmen muss, dass nach v. Baeyer's Spannungstheorie bei Eintritt mehrfacher Bindung, und nach J. Wislicenus durch die gegenseitige Einwirkung der an das Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen die Valenzen dieses Atoms aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt werden, so ist es doch gerade im Sinne der räumlichen Vorstellungen von Wislicenus ganz undenkbar, dass für Verbindungen wie $HC \equiv N$, $(C_5H_5) \equiv N$ u. s. w. die drei an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffvalenzen in eine Ebene fallen sollten. Daraus folgt aber nothwendig,

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 55, 654.

dass für Verbindungen vom Typus $X''{\equiv}N$ die drei Valenzen des Stickstoffatomes ebenfalls nicht in eine Ebene fallen können; d. i. dies ergiebt, mit anderen Worten ausgedrückt, die Grundhypothese:

Die drei Valenzen des Stickstoffatomes sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraëders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird.

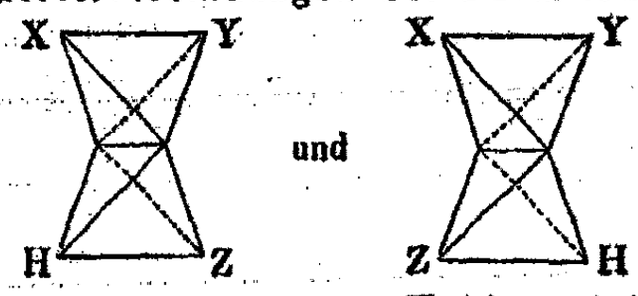
So erhält man z. B. für die nitrilartigen Cyanverbindungen den Acetylenkörpern ganz entsprechende räumliche Symbole:



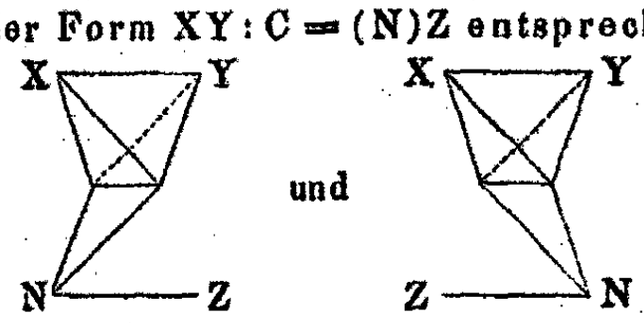
Bei derartigen Körpern kann natürlich von stereochemischer Isomerie in Bezug auf das Stickstoffatom keine Rede sein.

Wenn man aber die Verbindungen mit dreifacher Stickstoffkohlenstoffbindung von der allgemeinen Form $\overset{XC}{\underset{N}{|||}}$ den Verbindungen mit dreifacher Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen von der Form $\overset{CX}{|||}$ vergleichen muss, so darf man auch die Verbindungen mit $\underset{(CH)}{}$ Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, von der Form $\overset{CXY}{\underset{NZ}{\|}}$, den Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen von der Form $\overset{CXY}{\underset{(CH)Z}{\|}}$ an die Seite stellen; auch hier kann man erstere aus letzteren durch Substitution von (CH) durch N ableiten. Und wenn im letzteren Falle bekanntlich geometrische Isomerien (z. B. für den Specialfall $\overset{CHR}{\underset{CHR}{|}}$ sogen. fumaroïde und maleïnoïde Form) auftreten, so ist auch bei der entsprechenden Stickstoffverbindung eine ähnliche Erscheinung denkbar. Es könnte bei derartigen Substanzen die dritte, nicht an Kohlenstoff gebundene Valenz des Stickstoffatomes, d. i. das Z in der Gruppe $=N-Z$, sich in derselben Weise in Bezug auf die Gruppe $\overset{X-C-Y}{\underset{|}{\overset{\|}{N}}}$ räumlich orientiren, wie es für die Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung nachgewiesen ist.

I. Es können also den beiden stereochemisch isomeren Kohlenstoffverbindungen der Form XY:C=(CH)Z



zwei stereochemisch isomere Kohlenstickstoffverbindungen von der Form XY:C=(N)Z entsprechen:



welche körperlich zu denkende Formeln der Raumersparniss wegen gleich denen der Körper mit Kohlenstoffdoppelbindung:

$$\begin{array}{l} X-C-Y \\ \| \\ H-C-Z \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} X-C-Y \\ \| \\ Z-C-H \end{array}.$$

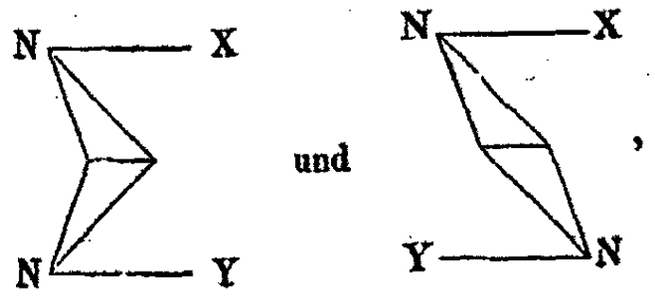
für die Verbindungen mit Kohlenstickstoffbindung analog in folgender vereinfachten Schreibweise dargestellt werden können:

$$\begin{array}{l} X-C-Y \\ \| \\ N-Z \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} X-C-Y \\ \| \\ Z-N \end{array}$$

In diesem Sinne sollen im Folgenden die stereochemischen Formeln derartiger Substanzen stets angewandt und verstanden werden.

Dieselbe Anschauung lässt sich natürlich auch auf Verbindungen mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen übertragen.

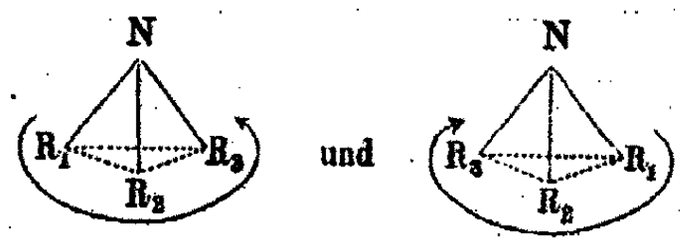
II. Stickstoffverbindungen von der Form $\begin{array}{l} NX \\ \| \\ NY \end{array}$ lassen sich ebenfalls mit Kohlenstoffverbindungen von der Form $\begin{array}{l} (CH)X \\ \| \\ (CH)Y \end{array}$ vergleichen, sind also auch in 2 stereochemisch Isomeren denkbar:



$$\begin{array}{l} N-X \\ \| \\ N-Y \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} N-X \\ \| \\ Y-N \end{array}$$

III. Consequenter Weise muss hiernach wenigstens auch in Betracht gezogen werden, dass alsdann auch **Stickstoffverbindungen ohne Doppelbindung** existiren könnten, deren an Stickstoff gebundene Radicale mit diesem Atome nicht in einer Ebene lägen. Es fragt sich, ob nicht auch:

a) Verbindungen vom Typus des Ammoniaks bei Verschiedenheit der drei an Stickstoff gebundenen Radicale: $N\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}$ entsprechend den Kohlenstoffverbindungen $CH\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}$ in geometrisch Isomeren erscheinen könnten:



sowie b) Verbindungen vom Typus des Hydrazins in folgenden stereochemischen Isomeren möglich wären:

$$\begin{matrix}X-N-Y\\ \quad|\\U-N-Z\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}X-N-Y\\ \quad|\\Z-N-U\end{matrix}$$

Diese Theorie der räumlichen Anordnung der Atome bei Stickstoffverbindungen gestattet nunmehr eine **einfache Erklärung sämmtlicher oben angeführten Isomerien** unter vollständiger Aufrechterhaltung des zweiten Satzes van't Hoff's.

I. Die **isomeren Oxime** bilden einen Specialfall der Körper mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, deren Isomerien unter I entwickelt worden sind.

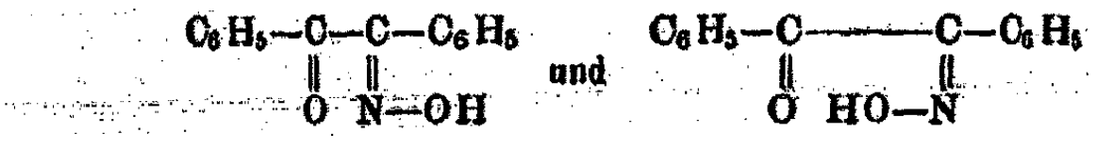
1) **Monoxime** der Form $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>C=N-OH$ können hiernach in **zwei geometrisch Isomeren** auftreten.

a) Die beiden **isomeren Benzaldoxime** $C_6H_5CH=NOH$ erhalten hiernach die räumlich zu denkenden Formeln:

$$\begin{matrix}H-C-C_6H_5\\ \quad\|\\N-OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}H-C-C_6H_5\\ \quad\|\\HO-N\end{matrix}$$

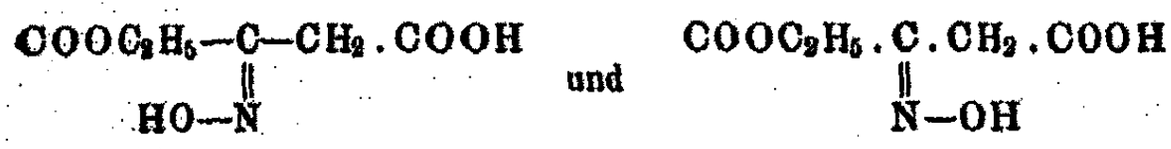
d. h., das Hydroxyl der Oximidgruppe befindet sich entweder mit dem Phenyl, oder mit dem Wasserstoff des Benzylidens in »correspondirender Lage«.

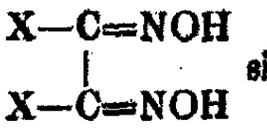
b) Die beiden isomeren Benzilmonoxime sind ganz analog constituirt:

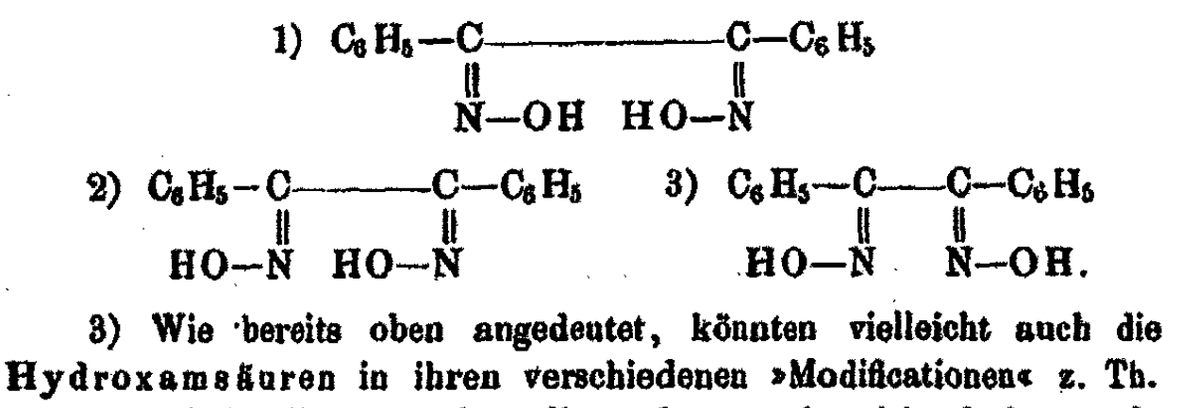


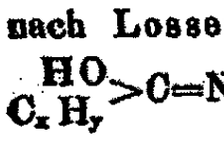
und lassen zugleich das dritte, bisher vergeblich versuchte isomere Monoxim als unmöglich erscheinen.

c) Die beiden isomeren Oximidoätherbernsteinsäuren sind verschieden in folgendem Sinne:



2) Dioxime der Form  sind in drei Isomeren denkbar: von den beiden Hydroxyl-tragenden Ecken der beiden »Stickstofftetraëder« können erstens beide Ecken einander zugewandt sein; zweitens beide Ecken einander abgewandt sein; drittens kann das Hydroxyl des ersten Tetraëders dem des zweiten zugewandt, das Hydroxyl des zweiten Tetraëders dem des ersten aber abgewandt sein. Die drei isomeren Benzildioxime illustriren diesen Fall; derselbe liesse sich alsdann auch so ausdrücken: Von den Hydroxylgruppen des Oximids befindet sich erstens keine, zweitens eine, drittens beide in correspondirender Lage zur Phenylgruppe:



3) Wie bereits oben angedeutet, könnten vielleicht auch die Hydroxamsäuren in ihren verschiedenen »Modificationen« z. Th. stereochemische Isomere darstellen; lassen sie sich doch gerade nach Lossen's neuesten Untersuchungen[1]) im Sinne der Formel  in zwei Raumisomeren denken:

doch liegen die Verhältnisse hier entschieden noch complicirter, da diese zugleich tautomeren Verbindungen auch in desmotropen Modi-

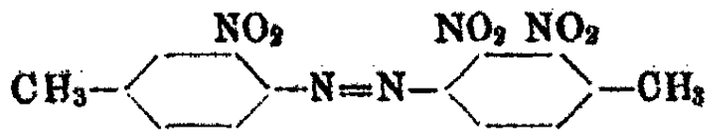
[1]) Ann. Chem. 252, 170.

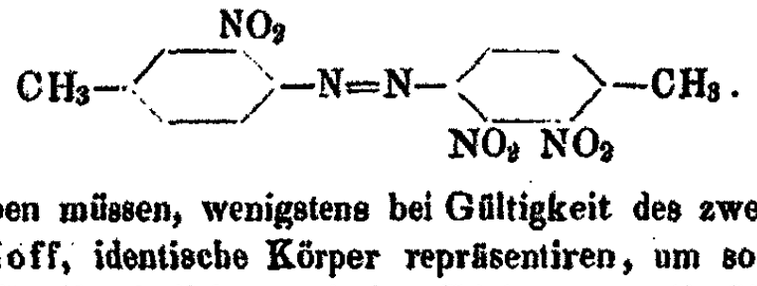
fications auftreten könnten; es soll daher über diese Frage eine bestimmte Meinung noch nicht ausgesprochen werden.

II. Nach den obigen, unter diesem Abschnitt gegebenen Entwickelungen könnten auch Verbindungen mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen geometrische Isomerien aufweisen. Die wichtigsten in diese Kategorie gehörigen Verbindungen wären die Azokörper. So könnte das Azobenzol $\begin{matrix} N-C_6H_5 \\ \| \\ N-C_6H_5 \end{matrix}$, welches dem Stilben $\begin{matrix} CH-C_6H_5 \\ \| \\ CH-C_6H_5 \end{matrix}$ entspricht, vielleicht in zwei Isomeren vorkommen:

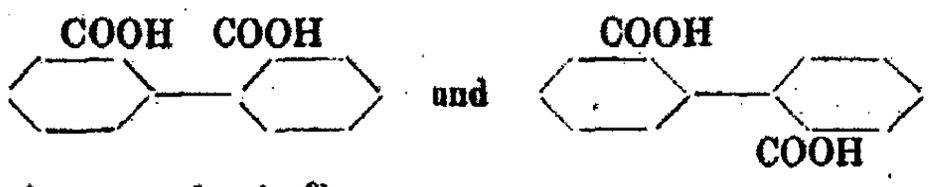
$$\begin{matrix} N-C_6H_5 \\ \| \\ N-C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} N-C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5-N \end{matrix}.$$

Nun sind dieselben allerdings nicht beobachtet worden; allein man wird sich hierüber um so weniger wundern dürfen, als gerade eben auch beim Stilben die beiden entschieden existirenden Isomeren bisher trotz besonderer in dieser Richtung angestellter Versuche noch nicht aufgefunden worden sind. Allein von Bedeutung für die Möglichkeit der Existenz isomerer Azoverbindungen ist die kürzlich mitgetheilte Beobachtung Janowski's von dem Vorkommen [1]) zweier verschiedener, aber zufolge ihrer Spaltung structuridentischer Trinitroazotoluole. Der Entdecker schlägt für dieselben folgende Formeln vor:

1)


2)


Allein dieselben müssen, wenigstens bei Gültigkeit des zweiten Satzes von van't Hoff, identische Körper repräsentiren, um so mehr, als bekanntlich für die ähnlich constituirte Diphensäure die Identität der Formeln

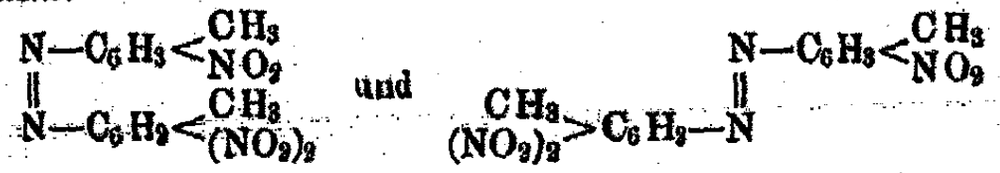


nachgewiesen worden ist [2]).

Nach unserer Vorstellung bilden diese isomeren Trinitroazotoluole ein Beispiel, allerdings auch zur Zeit das einzige Beispiel für die

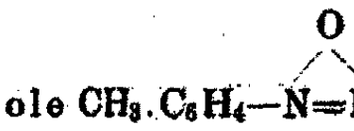
[1]) Monatsh. für Chem. X, 583.
[2]) Graebe, diese Berichte XX, 849.

Existenz stereochemisch isomerer Azoverbindungen im Sinne der Formeln:



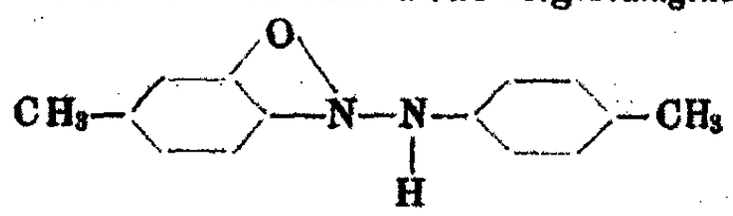
und

Dagegen können auch die beiden ebenso merkwürdigen isomeren



p-Azoxytoluole $CH_3.C_6H_4—N=N—C_6H_4CH_3$ desselben Forschers, welche ebenfalls structuridentisch sind [1]), auf völlig befriedigende Weise durch unsere Theorie als stereochemisch Isomere erklärt werden. Auch hier können die von Janowski vorgeschlagenen Formeln

1)

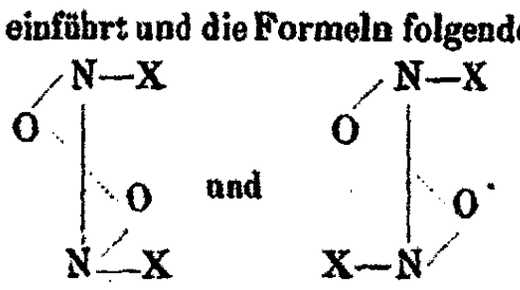


2)

nur verschiedene Phasen der intermolecularen Atombewegung eines und desselben Moleküles darstellen.

Die beiden *p*-Azoxytoluole sind vielmehr ebenfalls zur Gruppe der stereochemisch isomeren Stickstoffverbindungen mit Doppelbindung zwischen den beiden Stickstoffatomen zu rechnen, nur mit dem unwesentlichen Unterschiede, dass diese beiden Atome nur mit einer Valenz direct verkettet sind, mit der anderen dagegen indirect vermittels des zweiwerthigen Sauerstoffatomes zusammenhängen. Man ersieht also, dass im Princip dieselbe Isomerie wie bei den Azoverbindungen vorliegt; nur lassen sich die beiden Fälle etwas weniger deutlich in den perspectivisch zu denkenden Formeln in der Ebene darstellen; an den Modellen erkennt man sofort, dass auch Körper von der Form

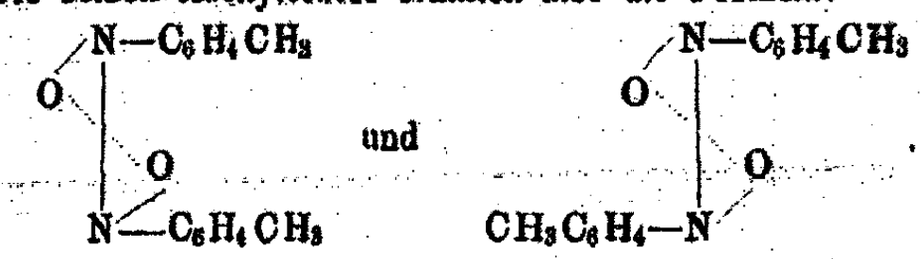
in zwei, und nur in zwei geometrisch Isomeren existiren können. Vielleicht tritt die Verschiedenheit in den Symbolen am besten hervor, wenn man für das Sauerstoffatom O″ das zweitheilige Zeichen —(O—O)— einführt und die Formeln folgendermaassen schreibt:



und

[1]) Diese Berichte XXII, 1176 und Monatsh. für Chem. 10, 585.

Die beiden Azoxytoluole erhalten also die Formeln:



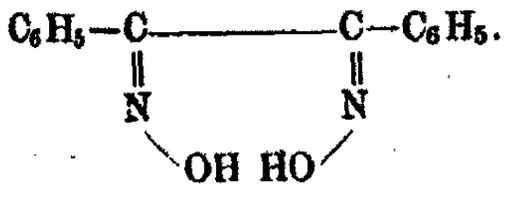
und

Auch verhalten sich dieselben, wie man es von stereochemisch isomeren Substanzen erwarten kann. Sie liefern bisweilen von einander verschiedene Derivate, z. B. Monobrom- und Mononitro-Substitutionsproducte; aber das Trinitroderivat beider ist identisch, und durch Brom- und Eisessig geht das β-Derivat in die α-Verbindung über.

III. Isomerie bei Körpern der Form $N\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}$ und $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!N-N\!<\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$, also bei Stickstoffverbindungen ohne Doppelbindung, ist bisher mit Sicherheit noch nicht beobachtet worden; am Schlusse der Abhandlung wird die Möglichkeit dieser Fälle erörtert werden.

Die Bestimmung der räumlichen Lagerungsverhältnisse in geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen kann in einigen Fällen bereits mit einiger Sicherheit vorgenommen werden. Zunächst bei den stereochemisch isomeren Oximidoverbindungen. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Benzildioximen. Diesen drei Isomeren wird man, basirend auf den Forschungen von K. Auwers und V. Meyer[1]), entsprechend der grösseren oder geringeren Neigung, in das nur in einer Form existirende Anhydrid $C_6H_5-C(=N)-C(=N)-C_6H_5$ (O) überzugehen, ganz entsprechende Raumformeln zuweisen, wie es die genannten Forscher gethan haben. Die von denselben bestimmten relativen Stellungen der Hydroxylgruppen des Oximids werden ja dadurch nicht beeinflusst, dass diese Substanzen nach unserer Auffassung geometrisch isomer sind in Bezug auf den Stickstoff und nicht auf den Kohlenstoff.

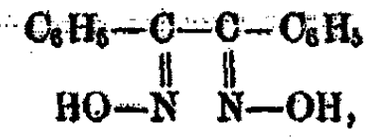
Im »γ-Benzildioxim«, welches am leichtesten, so z. B. schon beim Versuche, es aus seinen Säureäthern zurückzugewinnen, in das Anhydrid übergeht[2]), sind die beiden Hydroxylgruppen einander zugewandt:



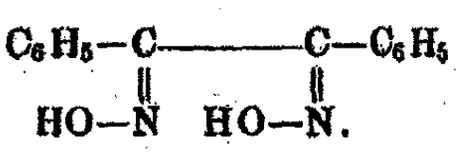
[1]) Diese Berichte XXI, 3515; XXII, 567 u. 705.

[2]) Diese Berichte XXII, 705.

Das »β-Benzildioxim«, welches die beständigste, bei allen energischen Reactionen sich bildende Configuration darstellt, wird durch folgende Formel dargestellt:

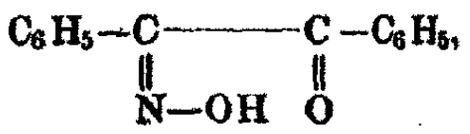


und das »α-Dioxim«, welches seinem Verhalten und seiner Beständigkeit nach eine Mittelstellung einnimmt, besitzt diese letztere auch hinsichtlich der Richtung der Hydroxylgruppen:

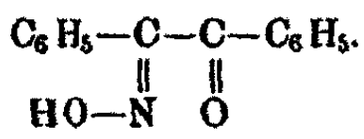


Auch für die beiden, nach unserer Auffassung einzig möglichen geometrisch isomeren Benzilmonoxime kann die Ortsbestimmung im Raume unter Berücksichtigung ihrer Beziehungen zu den Dioximen ausgeführt werden.

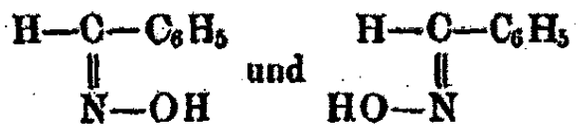
Das ursprünglich als β-, neuerdings als γ-Benzilmonoxim bezeichnete Isomere liefert das maleïnoide γ-Dioxim; es besitzt somit die Raumformel;



und es bleibt somit für das »α-Benzilmonoxim«, übereinstimmend mit der Ueberführbarkeit desselben in α-Dioxim, die stereochemisch isomere Configuration:



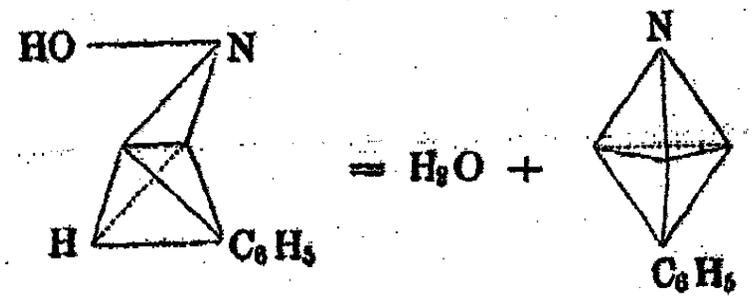
Bei den zwei isomeren Benzaldoximen liegen die Verhältnisse noch unsicherer; hier fehlen vorläufig noch bestimmte Anhaltspunkte dafür, welche von den beiden Formeln



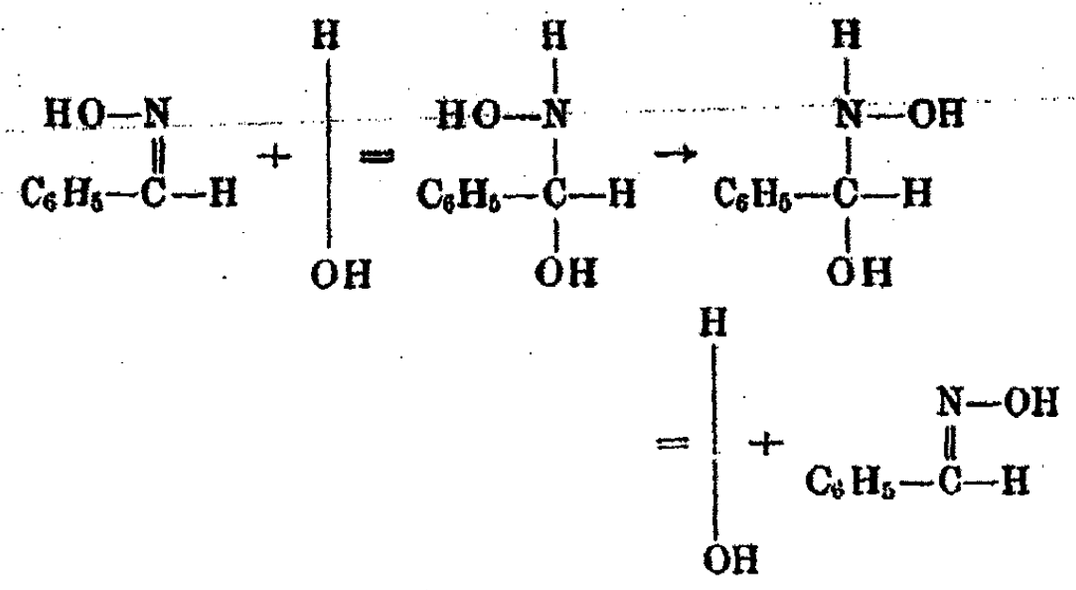
dem gewöhnlichen, flüssigen Aldoxim, und welche der festen Isoverbindung zuzuschreiben sei. Da jedoch nach Beckmann[1]) nur das Isobenzaldoxim direct Benzonitril liefert, so kann man wohl vorläufig diesem letzteren auch die letztere der beiden obigen Formeln zuertheilen; denn es ist nur bei correspondirender Lage des Hydroxyls

[1]) Diese Berichte XXII, 429.

und des betr. Wasserstoffatoms eine Abspaltung von Wasser und ein Uebergang in das Nitril zu erwarten:



Jedenfalls erinnert die Verwandlung des gewöhnlichen Benzaldoxims in das Isoxim durch Schwefelsäure oder Salzsäure ganz an die Umwandlung von geometrisch Isomeren in einander. Auch hier wird sich wohl die Säure zuerst unter Lösung der Doppelbindung (zwischen Kohlenstoff und Stickstoff) anlagern, sodann eine Drehung in dem bekannten Sinne bewirken, um hierauf wieder abgespalten zu werden. Denkt man sich z. B. das Wasser in der Rolle dieses Drehungsvermittlers, so nehmen die Umwandlungen folgenden Verlauf:



Zur Bestimmung der räumlichen Lagerung der Atome in den beiden erwähnten Beispielen von stereochemischer Isomerie bei Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen fehlt bisher noch jeder Anhaltspunkt.

Ueberhaupt könnte es bei flüchtiger Betrachtung auffallen, dass, während nach der hier gegebenen ausführlichen Entwicklung der Theorie eine sehr grosse Zahl stereochemisch isomerer Stickstoffverbindungen existiren müsste, dem gegenüber die Zahl der wirklich bekannten Isomeren eine verschwindend kleine ist.

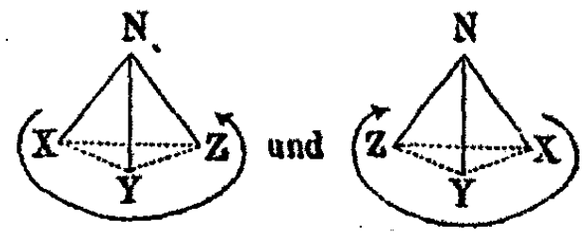
Allein ganz abgesehen davon, dass derselbe Einwurf auch bei jeder anderen Erklärungweise der betr. Isomerien gemacht werden kann, spricht diese Thatsache geradezu für die Richtigkeit unserer Vorstellungen, wenn man die geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen von ähnlichem Gesichtspunkte aus betrachtet

und in diesem Sinne mit den geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen vergleicht.

Zunächst sind auch die bisher wirklich beobachteten Fälle von geometrischer Isomerie bei Kohlenstoffverbindungen überall sehr viel geringer, als sie der Theorie zu Folge sein sollten. Die betreffenden Substanzen liessen sich zur Zeit, da van't Hoff seine Hypothese aufstellte, einzeln herzählen, und ihre Zahl ist eben erst im Begriffe, sich durch die fruchtbringenden Entwicklungen und Experimentaluntersuchungen von J. Wislicenus zu vermehren.

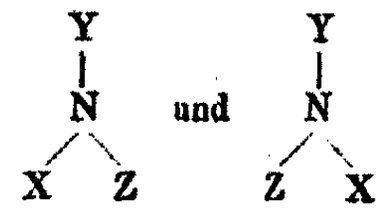
Sodann scheint ein sehr wichtiger Unterschied zwischen Kohlenstoffatom und Stickstoffatom hinsichtlich der ursprünglichen Richtung ihrer Valenzen zu bestehen, auf welchen oben nur kurz hingedeutet wurde, welcher aber an dieser Stelle besonders hervorzuheben ist, da er erklärt, dass stereochemische Isomerie in Bezug auf das Stickstoffatom seltener auftreten muss.

Es existiren je zwei geometrisch isomere Kohlenstoffverbindungen der Form $CR_1R_2R_3R_4$, oder $CH\begin{matrix}X\\-Y\\Z\end{matrix}$, und die Erkenntniss dieser Thatsache führte van't Hoff bekanntlich zu seinem Grundgedanken, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffatomes von vornherein nach den Ecken eines Tetraëders hin gerichtet seien. Dagegen sind bisher geometrisch isomere Stickstoffverbindungen von der analogen Form $N\begin{matrix}X\\-Y\\Z\end{matrix}$, welche im Sinne unserer Anschauung in den beiden Isomeren:



denkbar wären, bisher noch nie beobachtet worden. D. i. es ist die Annahme unwahrscheinlich, dass die drei Affinitäten des Stickstoffatomes von vornherein nach den Ecken eines Tetraëders hin gerichtet seien, dessen eine Ecke vom Atome selbst eingenommen werde.

Man wird durch diese Thatsache umgekehrt zu der Vorstellung geführt, dass die Affinitäten des Stickstoffatomes an sich in einer Ebene orientirt sind; denn die alsdann sich ergebenden Formeln



stellen, die betr. 4 Atome resp. Gruppen in einer Ebene gedacht, identische Körper dar.

Immerhin betrachten wir es als eine der nächsten Aufgaben, trotz der neulich von Le Bel erwiesenen Inactivität eines Trialkylaminsalzes mit drei verschiedenen Alkylen[1]) und trotz der längst erledigten Frage von der Gleichheit der drei Stickstoffvalenzen durch genaue Untersuchung festzustellen, ob nicht doch isomere, wenn auch vielleicht nur durch entgegengesetztes Drehungsvermögen verschiedene Ammoniak- oder Hydrazinderivate bestehen. Es ist in jedem Falle wichtig zu entscheiden, ob ein »asymmetrisches Stickstoffatom«, d. i. eine in Bezug auf das Stickstoffatom asymmetrische räumliche Anordnung dreier einwerthiger Radicale, existirt oder nicht.

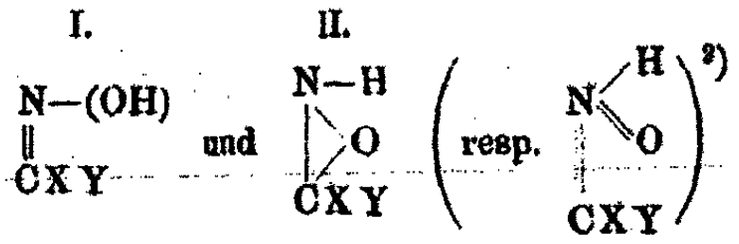
Bis dahin wird man also die Vorstellung zu bevorzugen haben, dass die drei Stickstoffvalenzen an sich in einer Ebene liegen, und nur durch bestimmte Einflüsse, z. B. auch durch gegenseitige Anziehung oder Abstossung der an Stickstoff gebundenen Radicale, aus dieser Ebene abgelenkt werden können. Gerade die Umstände, unter welchen dies geschieht, d. i. unter welchen geometrische Isomerie auftritt, sprechen ebenfalls zu Gunsten dieser Auffassung.

Die auffallendsten stereochemischen Isomerien bei Kohlenstoffverbindungen bestehen bekanntlich für den Fall der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. In dem entsprechenden Falle bei Stickstoffverbindungen, d. i. bei Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, oder zwischen Stickstoff und Stickstoff, treten derartige Isomerien in Bezug auf das Stickstoffatom eben zu Tage, obgleich in subtilerer Form und beschränkterer Verbreitung. Allein wenn selbst trotz eifrigen Suchens viele, und gerade die einfachsten geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen noch nicht bekannt sind, wenn z. B. das zweite Dichloräthylen, das zweite Stilben, noch fehlt, wenn die zweite Zimmtsäure gerade erst jetzt von Liebermann entdeckt worden ist, so fällt die viel kleinere Zahl der erst durch unsere Anschauung als »Stickstoff-Isomere« gedeuteten Verbindungen gewiss nicht auf. Ja, auch die Bedingungen für das Auftreten stereochemischer Isomere sind für Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen sehr ähnlich. Wie das bisherige Fehlen dieser Isomerie beim Dichloräthylen und dem Diphenyläthylen (Stilben), aber das Erscheinen derselben beim Dichlordiphenyläthylen (d. i. bei den Tolantetrachloriden) zeigt, scheint die gleichzeitige Anwesenheit bezw. Häufung negativer Gruppen und diejenige des Phenyls, bezw. aromatischer Radicale, die Existenz geometrischer Kohlenstoffisomerie zu begünstigen. Genau so hinsichtlich der Körper mit geometrischer Stickstoffisomerie. Dieselbe ist bisher nur bei solchen Körpern mit Kohlenstickstoffbindung beobachtet worden, in welchen sich Hydroxylgruppen am Stickstoff und Phenylgruppen am Kohlenstoff befinden; sie fehlt bei den ein-

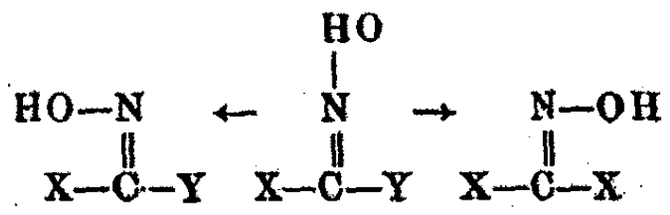
[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 305.

fachsten Körpern mit Doppelbindung zwischen Stickstoff, z. B. beim Azobenzol genau wie beim Stilben, und tritt auch hier, ähnlich wie dort beim Dichlorstilben, erst bei Einführung negativer Substituenten, d. i. der Nitrogruppe (im Trinitroazotoluol) oder des Sauerstoffs (im Azoxytololuol) auf. Ebenso ist bisher nur am Diphenylglyoxim (Benzildioxim), nicht aber am Glyoxim selbst geometrische Isomerie beobachtet worden.

Vielleicht könnte man auch den Grund dafür, dass gerade die Oxime verhältnissmässig noch die grösste Neigung zur Bildung geometrischer Isomeren zeigen, in einer anderen Eigenschaft derselben suchen. Nach den neuesten Untersuchungen verhalten sich die Oxime allgemein, also auch die Benzildioxime [1]) bei der Alkylirung als Tautomere; sie liefern einen am Sauerstoff und einen am Stickstoff alkylirten Aether, reagiren also im Sinne der Formeln:



Es besteht also, wenn man auch die Oxime im Sinne der Formel I constituirt anzusehen hat, doch eine bestimmte Neigung zum Uebergange in die Gruppirung der Formel II, d. i. eine bestimmte Neigung des Kohlenstoffatomes, zunächst den Sauerstoff des Hydroxyls in seine Nähe zu ziehen. Ueberträgt man diese Vorstellung ferner auf den Raum, so kann diese Anziehung nur dann wirken, wenn gleichzeitig die an Hydroxyl gebundene Stickstoffvalenz aus der Ebene der beiden anderen, an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffvalenzen heraustritt; man übersieht alsdann auch, dass dies für Oxime mit 2 verschiedenen an Kohlenstoff gebundenen Radicalen (X und Y) sowohl nach der Richtung des X wie nach derjenigen des Y hin geschehen kann:



d. i., dass die Oxime in zwei geometrisch Isomeren existiren können.

Im Vorangehenden haben wir der Natur der Sache nach alles hervorgehoben, was zu Gunsten unserer Auffassung der geometrisch isomeren Stickstoffderivate spricht; wir sind jedoch weit davon entfernt, nicht manches unzureichende unserer Vorstellungen selbst zu erkennen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3514.
[2]) Diese Berichte XXII, 720.

Wir betrachten diese Theorie nur als einen ersten verbesserungsbedürftigen Versuch, einen Zusammenhang da herzustellen, wo ein solcher bisher noch nicht mit Sicherheit erkannt wurde. Auch treten im Sinne der neuen Betrachtungsweise viele Fragen heran, deren Beantwortung die Theorie theils stützen, theils modificiren dürfte. Auf dieselben soll indess erst eingegangen werden, wenn die verschiedenen hierauf bezüglichen Versuche in bestimmter Richtung abgeschlossen sind. Leider hat es nur den Anschein, als ob günstige Resultate hier noch bedeutend schwieriger gewonnen werden könnten, als bei Erforschung der geometrischen Isomerie der Kohlenstoffverbindungen.

Immerhin bietet unsere Anschauung auch im gegenwärtigen unentwickelten Zustande folgende Vorzüge: Sie bedarf zur Erklärung der fraglichen Fälle von Isomerie nicht eines neuen Principes über das Wesen der Valenz, und nicht der Annahme von zweierlei verschiedener Bindungsart der Atome; sie lehnt sich an die für geometrisch isomere Kohlenstoffverbindungen entwickelten Vorstellungen an, erhält den zweiten Satz van't Hoff's vollständig aufrecht und führt eine Reihe von Isomeren, die man z. Th. für geometrisch, z. Th. für structurverschieden ansah, z. Th. gar nicht genügend erklären konnte, auf dieselbe Ursache zurück: auf die verschiedene räumliche Anordnung der an Stickstoff gebundenen Radicale in Bezug auf dieses Atom selbst. Endlich steht auch die Zahl und das Verhalten dieser geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen mit den hiernach aufgestellten Raumformeln nicht in Widerspruch.

Schliesslich erfüllt der Unterzeichnete nur eine Pflicht der Gerechtigkeit, indem er für den Fall, dass obigen Entwickelungen einige Bedeutung zuerkannt werden sollte, die Erklärung abgiebt: dass diese gemeinsam mit Hrn. A. Werner veröffentlichte Theorie in allem Wesentlichen das geistige Eigenthum des Hrn. Werner ist. Derselbe hatte für sich allein bereits den Grundgedanken mit seinen wichtigsten Consequenzen klar erfasst, als von der anderen Seite erst in unbestimmter Form geäussert wurde, es könne wohl auch der Stickstoff ähnlich dem Kohlenstoff Veranlassung zu geometrischer Isomerie geben.

A. Hantzsch.

Zürich, im December 1889.

---

2. R. Blochmann: Ueber die Concentration der Reagentien.

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

Auf die Concentration der Reagentien, welche zum Gebrauche in den Laboratorien dienen, wird im Allgemeinen kein besonderer Werth gelegt. Auch nur wenige von den analytischen Lehrbüchern enthalten über die Stärke, in welcher die Reagentien herzustellen sind, bestimmte Angaben, die keineswegs immer dieselben sind.

Man wird finden, dass die Einen, sich dem Decimalsystem anschliessend, vorzugsweise Lösungen wie 1 : 5, 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20, 1 : 30 empfehlen, dass Andere vielfach Lösungen wie 1 : 6, 1 : 12, 1 : 24 vorziehen, dass endlich auch Verhältnisse wie 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 8, 1 : 14 u. s. w. gewählt worden sind. Für die Säuren und Alkalien liegen in der Regel Angaben des spec. Gewichtes vor. So führt z. B. H. Rose in der ersten Ausgabe seines »ausführlichen Handbuches der analytischen Chemie« (1851) an, dass man gewöhnlich Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2, Salzsäure vom spec. Gewicht 1.10—1.20, Ammoniak vom spec. Gewicht 0.96 anwendet und diese Angaben kehren in der späteren Literatur überall wieder. In den weit verbreiteten »Anleitungen zur chemischen Analyse« von C. R. Fresenius wird der Bereitung, Prüfung und Anwendung der Reagentien eingehende Berücksichtigung zu Theil, welche auch in bestimmten Vorschriften für die Concentration der gebräuchlichsten Reagentien zum Ausdruck kommt. Berechnet man aus diesen Vorschriften die Gewichtsprocente, in denen die Verbindungen in den Lösungen enthalten sind oder die Volumina, welche äquivalenten Mengen der Lösungen entsprechen, so ergiebt sich in beiden Fällen eine verschiedene Stärke der Reagentien, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist:

	Vorschrift zur Bereitung	Die Lösung enthält Gew.-Procente	Anzahl der Cubikcentimeter, welche äquivalenten Mengen entsprechen
Salzsäure	spec. Gew. 1.11—1.12	Mittel 22.5	10.0
Salpetersäure	spec. Gew. 1.2	32.3	11.2
Essigsäure	spec. Gew. 1.038	28.0	14.2
Schwefelsäure	1 : 5 [1]	15.3	19.9
Ammoniak	spec. Gew. 0.96	9.8	12.5
Ammoniumchlorid . .	1 : 8	11.1	32.0
Natriumhydroxyd . .	spec. Gew. 1.13—1.15	Mittel 12.4	19.4
Natriumacetat (kryst.) .	1 : 10	9.1	100.0

[1] 1 Theil engl. Schwefelsäure (92 pCt.) und 5 Theile Wasser.

Zur Neutralisation von 10 ccm Salzsäure sind somit 12.5 ccm Ammoniak oder aber 19.4 ccm Natronlauge erforderlich; handelt es sich darum, freie Salzsäure durch Essigsäure zu ersetzen, so ist die 10fache Menge an Natriumacetat nothwendig, u. s. w.

In gleicher Weise ergeben sich für die Stärke der übrigen oben nicht aufgeführten Reagentien Unterschiede, welche keinen bestimmten Zusammenhang untereinander erkennen lassen. Um ein Urtheil über die Stärke eines Reagens zu erhalten, ist es daher erforderlich, jedesmal auf die specielle Vorschrift zur Bereitung desselben zurück zu gehen.

Der Gedanke, die Concentration der Reagentien den stöchiometrischen Verhältnissen anzupassen, liegt ungemein nahe. Es fragt sich nur, wie weit dies die Löslichkeitsverhältnisse gestatten und besondere Zwecke nicht ausschliessen.

Die concentrirten Säuren, welche bei der Analyse zur Auflösung in Wasser unlöslicher Körper, oder, wie die Schwefelsäure, zur Vorprüfung dienen, sind entweder wasserfrei (concentrirte Schwefelsäure) oder gesättigt (concentrirte Salzsäure). Als concentrirte Salpetersäure genügt für die analytischen Operationen ein Gemisch gleicher Gewichtstheile wasserfreier Säure und Wasser.

Nur wenige Reagentien lösen sich in Wasser nicht in den Verhältnissen, welche Zweifachnormal-, Normal- oder Halbnormallösungen entsprechen. Dieser Reagentien bedient man sich seit altersher in gesättigten Lösungen unter der Bezeichnung *—wasser* (z. B. Kalkwasser, Gipswasser) [1]).

In der Stärke von Zweifachnormallösungen lassen sich die Säuren, die Alkalien und die allgemeinen Reagentien: Schwefelammonium, Chlorammonium, Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumacetat herstellen. Halbnormallösungen sind durch die Löslichkeitsverhältnisse für Quecksilberchlorid und Baryumnitrat geboten und dürften sich bei allgemeinem Gebrauche im Laboratorium aus Sparsamkeitsrücksichten für die Salze der Edelmetalle empfehlen. Bereitet man die übrigen Reagentien als Normallösungen, so stehen die Volumina äquivalenter Mengen dieser Reagentien in einfachen Verhältnissen.

Eine besondere Stellung nehmen die oxydirend und reducirend wirkenden Körper ein; für diese wird man auch hier zweckmässig die Stärke so wählen, dass 1 L der Lösung $\left(\frac{O}{2} =\right)$ 8 g Sauerstoff abzugeben oder aufzunehmen vermag.

Nach den angeführten Gesichtspunkten ergeben sich für die gebräuchlichsten Reagentien unter Berücksichtigung der specifischen Gewichte der Lösungen folgende Concentrationsverhältnisse nach Gewichts-Procenten.

---

[1]) Nur »Königswasser« macht hiervon eine Ausnahme.

1. Concentrirte Säuren.

	Spec. Gew.	Gew.-Proc.	1 L enthält
Conc. Salzsäure . . .	1.160	31.8	369 g = ca. 10 HCl
Conc. Salpetersäure . .	1.305	48.1	628 g = ca. 10 HNO_3
Conc. Schwefelsäure . .	1.840	96.0	1767 g = ca. 36 $\frac{H_2SO_4}{2}$

2. Normallösungen.

a) $\frac{2}{1}$ *Normal.*

	Gew.-Proc.
Salzsäure	7.1
Salpetersäure	11.8
Schwefelsäure.	9.2
Essigsäure	11.8
Oxalsäure	12.3
Weinsäure	14.1
Kaliumhydroxyd	10.3
Natriumhydroxyd	7.4
Ammoniak	3.5
Schwefelammonium	6.8
Chlorammonium	10.4
Ammoniumcarbonat . . .	9.4
Natriumcarbonat, entw. . .	9.6
Natriumacetat, kryst. . . .	25.2

b) $\frac{1}{1}$ *Normal.*

	Gew.-Proc.
Baryumchlorid, kryst. . . .	11.2
Calciumchlorid, kryst. . . .	10.5
Eisenchlorid	5.2
Kaliumsulfat	8.1
Magnesiumsulfat, kryst. . .	11.6
Kupfersulfat, kryst.	11.6
Binatriumphosphat, kryst. .	11.4
Bleiacetat, kryst.	16.9
Kaliumchromat	9.0
Ferrocyankalium, kryst. . .	10.0

c) $\frac{1}{2}$ *Normal.*

Platinchlorid	8.0
Silbernitrat	8.0
Quecksilberchlorid	6.4
Baryumnitrat	6.2

3. Oxydirend und reducirend wirkende Reagentien.

$\left(1\,L = \pm \frac{O}{2} = 8\,g\ Sauerstoff.\right)$

	Gew.-Proc.	1 L enthält
Kaliumbichromat	4.7	$\frac{1}{6}\,K_2Cr_2O_7$ = 49.0 g
Natriumhypochlorit	3.7	$\frac{1}{2}\,NaClO$ = 37.2 g
Kaliumnitrit	4.2	$\frac{1}{2}\,KNO_2$ = 42.5 g
Zinnchlorür, kryst.	10.5	$\frac{1}{2}\,SnCl_2$, 2 aq. = 112.5 g

4. Gesättigte Lösungen.
(—*wasser.*)

	Gewichts-Procente bei 15° C.	Einem Liter Normalflüssigkeit entsprechen:
Schwefelwasserstoffwasser .	0.48 H_2S	3.5 L
Barytwasser	5.95 $Ba(OH)_2$, 8aq.	2.6 »
Kalkwasser	0.13 CaO	21.5 »
Gipswasser	0.26 $CaSO_4$, 2aq.	33.0 »
Bromwasser	3.23 Br	2.5 » $(\frac{0}{5})$

Die vorstehende Zusammenstellung ist nicht erschöpfend, anderweitige Reagentien wird man jedoch leicht in die eine oder die andere Gruppe einreihen können.

Die Bereitung der Reagentien ist ebenso einfach, wie nach jedem anderen Gewichtsverhältniss, da es sich nicht darum handelt, Normallösungen im Sinne der Maassanalyse herzustellen, sondern nur von *annähernd* gleichem Gehalte. Sehr einfach gestaltet sich die Bereitung, wenn man, soweit dies angeht, gesättigte Lösungen vorräthig hält und die entsprechende Anzahl Kubikcentimeter derselben auf 1 Liter verdünnt.

Abgesehen von den concentrirten Säuren und den mit —»*wasser*« bezeichneten Reagentien, deren Concentration besonders zu beachten ist, bleiben ausser den oxydirend und reducirend wirkenden Reagentien, deren Wirkungswerth einander entspricht, nur Normallösungen übrig. Diese letzteren lassen sich, wenn man dem Gedächtniss zur Hülfe kommen will, durch passende Wahl verschieden grosser Flaschen für $^3/_1$, $^1/_1$ und $^1/_2$ normal, oder auf andere Art leicht äusserlich unterscheiden.

Die Wahl der Concentration der Reagentien nach stöchiometrischen Verhältnissen hat zur Folge, dass gleiche Raumtheile der verschiedenen Normallösungen einander entsprechen oder in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass der Anfänger in der qualitativen Analyse geneigt ist, den Ueberschuss der Reagentien zu reichlich zu bemessen. Handelt es sich für ihn z. B. um die Neutralisation eines bestimmten Volums einer Säure, so kann er das hierzu erforderliche Volum Alkali, wenn ihm Normal-Reagentien zu Gebote stehen, voraussehen und schätzen u. s. w.

Die Kenntniss der Concentration der Reagentien ermöglicht es, ein ungefähres Urtheil über die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Bestandtheile in der zu untersuchenden Lösung vorhanden sind, auch

bei der qualitativen Analyse zu gewinnen. Für die sichere und zweckmässige Ausführung quantitativer Analysen ist es für mich eine Bedingung, die Stärke der Reagentien zu kennen. Die frühe Gewöhnung, die stöchiometrischen Verhältnisse nirgends ausser Acht zu lassen, wird überall von Nutzen sein.

Königsberg i./Pr. Ende December 1889.

3. Harry F. Keller: Ueber symmetrisches Tetrabromdiacetyl.

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

Unter den Producten der Spaltung von Chloranilsäure mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure haben Levy und Jedlicka [1]) einen Körper aufgefunden, den sie nach seiner Zusammensetzung, seinem Verhalten und seiner Bildungsweise als symmetrisches Tetrachlordiacetyl ansprechen zu müssen glaubten. Vor Kurzem hat Levy [2]) in Gemeinschaft mit Witte die Richtigkeit dieser Auffassung in einer eingehenden Arbeit ziemlich sicher bewiesen. Dabei ist aber zu bemerken, dass dieser Körper ein von den bekannten (nicht halogenhaltigen) Orthodiketonen in vielen Punkten abweichendes Verhalten zeigt, und es schien mir daher von Interesse, zu untersuchen, ob dieses auch für die durch directe Substitution aus dem Diacetyl entstehenden Derivate der Fall ist.

Als ich zu diesem Zwecke zunächst das von Fittig [3]) und mir beschriebene Dibromdiacetyl bereiten wollte, beobachtete ich (einer früher geäusserten Meinung entgegen), dass die Einwirkung des Broms nicht bei dem Ersatz von nur zwei Atomen Wasserstoff einhält, sondern stetig, wenn auch langsam, fortschreitet. Durch andauerndes Erwärmen des in Schwefelkohlenstoff gelösten Diketons mit überschüssigem Brom wurde die vierfach gebromte Verbindung in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels etc. blieb sie als Krystallmasse zurück und wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. So

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 93.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 254, 83.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 249, 182.

erhalten, stellt sie grosse, durchsichtige Tafeln von rein gelber Farbe dar. Sie schmolz bei 95—96° [1]).

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_4H_2Br_4O_2$:

	Berechnet	Gefunden		
C	11.94	12.35	—	pCt.
H	0.49	0.62	—	»
Br	79.59	79.20	79.56	»
O	7.98	—	—	»
	100.00			

Die übrigen Eigenschaften des Körpers kann ich nicht besser beschreiben, als durch Citiren der betreffenden Stelle über Tetrachlordiacetyl aus der Abhandlung von Levy und Jedlicka:

»In Aether, Chloroform und Benzol lösen sie (die Krystalle) sich mit gelber Farbe, in heissem Wasser farblos auf und bleiben beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung wieder gelb gefärbt zurück; aus ätherischer Lösung erhält man die Verbindung nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als Oel, das mitunter erst nach längerem Stehen krystallisirt. Von Natronlauge wird sie besonders in der Wärme unter Braunfärbung verändert; Auftreten von (Bromo)form konnte dabei nicht beobachtet werden. Beim Erwärmen mit durch Ammoniak neutralisirter Silberlösung bildet sich ein Niederschlag, der aber wesentlich aus (Brom)silber besteht.«

Auch auf das Phenylhydrazinderivat erstreckt sich diese auffallende Aehnlichkeit. Man erhält dasselbe durch Aufkochen der in Alkohol gelösten Verbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin (4 Mol.) als prachtvoll roth gefärbten Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Alkohol, löslich in heissem Benzol, Chloroform und Eisessig, auch in Aether.

Aus Benzol wurde die Verbindung in zinnoberrothen körnigen Kryställchen erhalten, die bei etwa 185° anfingen sich zu bräunen und gegen 190° plötzlich unter Gasentwickelung zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{16}H_{14}Br_2N_4O$.

	Berechnet	Gefunden
Br	36.53	36.81 pCt.
N	12.76	12.72 »

In der alkoholischen Mutterlauge der Hydrazinverbindung wurde bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin in grossen Mengen gefunden.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass die dem symmetrischen Tetrachlordiacetyl von Levy und Jedlicka entsprechende Bromverbindung durch directe Bromirung des Diacetyls entsteht.

---

[1]) Es ist auffällig, dass die Dibromverbindung den höheren Schmelzpunkt 116° ergab.

Damit ist aber auch der Zusammenhang des ersteren mit dem Diacetyl erwiesen und der letzte Zweifel an seiner Constitution beseitigt.

Ich bin damit beschäftigt, die Einwirkung der Halogene auf Diacetyl genauer zu untersuchen, und hoffe demnächst an anderer Stelle darüber berichten zu können. Selbstverständlich werde ich das Gebiet der Herren Levy und Witte nicht dabei betreten.

University of Pennsylvania, den 23. December 1889.

4. Emanuel Glatzel: Darstellung von krystallisirtem Eisendisulfid (Schwefelkies) aus wasserfreiem Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid.

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

Das Eisendisulfid, FeS_2, welches als Pyrit und als Markasit eines der am häufigsten vorkommenden Mineralien ist, und dessen Entstehung auf natürlichem Wege durch Einwirkung organischer Substanzen auf Wasser, welches Eisen nebst schwefelsauren Salzen gelöst enthält, man schon mehrfach beobachtet hat, ist bis jetzt auf künstlichem Wege wie folgt erhalten worden:

Berzelius [1]) gewann es durch Erhitzen eines innigen Gemenges von zwei Theilen auf trockenem Wege bereiteten Eisenmonosulfid mit einem Theile Schwefel in einer Retorte als ein voluminöses, dunkles, gelbliches, nicht magnetisches, durch Schwefelsäure und Salzsäure unangreifbares metallisches Pulver. Ebenso erhielt es Berzelius durch Erwärmen von Eisenoxyd oder dessen Hydrat in einem Schwefelwasserstoffstrome bei einer Temperatur, die zwischen 100° und der Glühhitze lag. Nahm er bei diesem Versuche natürlich vorkommende Krystalle von Eisenoxydoxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat oder kohlensaurem Eisenoxydul, so wurden diese ohne Formveränderung und unter Beibehaltung der Blätterdurchgänge und des natürlichen Glanzes in das Eisendisulfid übergeführt. Rammelsberg [2]) erhielt bei Anwendung dieser Methode ein sauerstoffhaltiges Product. Wöhler [3]) gewann das Eisendisulfid in Form kleiner, messinggelber Octaëder und Würfel, als er ein Gemisch von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak

[1]) Lehrbuch der Chemie, 5. umgearbeitete Original-Auflage, 2. B., S. 723 ff.
[2]) Pogg. Annal. 121, 346.
[3]) Pogg. Annal. 37, 238.

sehr langsam erhitzte und dafür sorgte, dass die Wärme nur eben bis zur Verdampfung des Salmiaks gesteigert wurde. Sénarmont[1]) stellte es als schwarzes Pulver oder in metallisch glänzenden Krusten von gelber Farbe dar, indem er in verschlossenen Gefässen Mehrfachschwefelkalium mit Eisenchlorür auf 180° oder Mehrfachschwefelkalium mit Eisenvitriol auf 165° erwärmte. Durocher[2]) erhielt es, indem er Schwefelwasserstoffgas auf trockenes Eisenchlorid bei Temperaturen einwirken liess, die zwischen 100° und der Glühhitze lagen. Schlagdenhauffen[3]) gewann es in krystallinischer Form durch Erhitzen von Eisenoxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe und endlich Geitner[4]) durch Erwärmen von wässeriger schwefliger Säure mit Eisen, Eisenoxyd oder Basaltpulver in geschlossenen Glasröhren auf 200°. Das nach der letzteren Methode dargestellte Product bildete bei Verwendung von Eisen messinggelbe Krusten oder bei Benutzung von Eisenoxyd oder Basaltpulver deutliche, mikroskopische Krystalle.

Mir ist es gelungen, das Eisendisulfid in Form von Schwefelkies aus wasserfreiem Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid schnell und leicht in mikroskopisch kleinen, vollkommen scharf ausgebildeten, blitzenden, messingfarbigen Kryställchen zu erhalten.

Bei der Darstellung verfahre ich wie folgt: Ich zerreibe mir 50 g wasserfreies Eisenchlorid in einer Porzellanreibschale möglichst fein und vermenge dasselbe mit 25 g fein gepulvertem Phosphorpentasulfid. Das innige Gemenge beider Substanzen bringe ich in eine tubulirte Retorte von ca. 100—150 ccm Inhalt, setze dieselbe in einen eisernen Topf, dessen Grösse so gewählt ist, dass die Retorte vom Boden sowie von den Wänden des Topfes ca. 4 cm absteht, schütte den leeren Raum mit Sand aus und erhitze nun den Topf mit Hilfe eines Bunsen'schen Dreibrenners. Nach Erwärmung des Sandes leitet sich die Reaction schnell ein und es beginnt in reichlicher Menge Thiophosphorylchlorid, $PSCl_3$, zu destilliren, welches in einer am Retortenhalse befestigten Vorlage aufgefangen wird. Sobald die Entwicklung des Thiophosphorylchlorids schwächer zu werden beginnt, was nach ca. 2 Stunden geschieht, nehme ich die Retorte aus dem Topfe heraus und erhitze sie nunmehr auf einem Drahtnetz so lange mit Hilfe eines Dreibrenners weiter, bis die Destillation des Thiophosphorylchlorids aufgehört hat. Dies ist nach ca. 1 Stunde der Fall. Darauf lasse ich die Retorte erkalten. An den Wänden derselben befindet sich etwas Phosphorpentasulfid in Form gelber, durchsichtiger Massen, am Boden aber liegt eine grauweisse Substanz, welche mit

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 30, 129; Jahres-Ber. 1850, 266.
[2]) Compt. rend. 32, 823; Jahres-Ber. 1851, 17.
[3]) Journ. für Pharm. [3], 34, 175; Jahres-Ber. 1858, 87.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 129, 350; Jahres-Ber. 1864, 141.

einer schwarzen Kruste überzogen ist. Diese Kruste ist um so dicker, je eher das Erhitzen unterbrochen wurde. Die grauweisse Substanz besteht aus einem innigen Gemenge von Eisenchlorür und Schwefelkieskryställchen, die schwarze Kruste aus unzersetztem Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid. An der Berührungsfläche der Kruste und der grauweissen Masse sind besonders reichlich Schwefelkieskryställchen ausgeschieden.

Ich zerschlage nun die Retorte, trenne die schwarze Rinde möglichst vollständig von der grauweissen Masse, was sehr leicht geschehen kann, und behandle die grauweisse Masse mit Wasser. Hierin löst sich das Eisenchlorür leicht auf und es bleiben die Schwefelkieskryställchen mit Verunreinigungen gemengt zurück. Um letztere zu entfernen, giesse ich den Inhalt der Schale auf ein Sieb und spüle die Schwefelkieskryställchen mit viel Wasser durch die Maschen desselben. Darauf trenne ich die Kryställchen von noch vorhandenen fremden Beimengungen durch wiederholtes Schlämmen. Hierdurch wird auch das Eisenchlorür entfernt. Schliesslich lasse ich das die Kryställchen benetzende Wasser freiwillig verdunsten.

Die Bildung des Thiophosphorylchlorids, des Eisenchlorürs und des Schwefelkieses beweisen, dass die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf das Eisenchlorid nach folgender Gleichung verläuft:

$$3\,Fe_2Cl_6 + 2\,P_2S_5 = 3\,FeCl_2 + 3\,FeS_2 + 4\,PSCl_3.$$

Nach dieser Gleichung sind auch die oben angeführten, zur Herstellung des Schwefelkieses erforderlichen Mengen von Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid bestimmt worden; nur nahm ich statt der nach der Gleichung berechneten 22.82 g 25 g Phosphorpentasulfid, also etwas mehr, als erforderlich war. Dieser Ueberschuss setzte sich auch, wie schon erwähnt, als gelbe durchsichtige Masse an den Wänden der Retorte an.

Die Ausbeute an Schwefelkies ist eine gute; durch das Sieben und durch den Schlämmprocess gehen aber leider beträchtliche Quantitäten verloren.

Der erhaltene Schwefelkies besteht aus mikroskopisch kleinen, losen Kryställchen. Er besitzt, wie schon oben gesagt wurde, einen hohen Glanz und die bekannte messinggelbe Farbe des natürlich vorkommenden Schwefelkieses. Die Kryställchen erweisen sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als äusserst scharf und ringsum ausgebildet und zeigen auf den Flächen nicht selten Streifung oder auch Aetzfiguren. Sie bilden Pentagondodekaëder oder Würfel oder Combinationsformen des Pentagondodekaëders mit dem Würfel, wobei entweder das Pentagondodekaëder oder der Würfel vorherrscht, oder Combinationsformen des Pentagondodekaëders mit dem Octaëder, wobei wiederum entweder die erste oder die zweite Form vorwaltet. Auch

wurde der Würfel in Combination mit dem Dyakisdodekaëder beobachtet. Sicher ist damit die Zahl der Combinationsformen nicht erschöpft.

Eine Analyse der möglichst von fremden Beimengungen befreiten Krystalle ergab, dass dieselben 46.27 pCt. resp. 46.34 pCt. Eisen und 53.54 pCt. resp. 53.31 pCt. Schwefel enthielten. Die Formel FeS_2 verlangt 46.64 pCt. Eisen und 53.36 pCt. Schwefel.

Breslau, im December 1889.

Laboratorium der Königlichen Oberrealschule.

5. Erich Harnack: Ueber den Schwefelgehalt des aschefreien Albumins.

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

In meiner im 16. Hefte der Berichte von 1889 enthaltenen Mittheilung habe ich die Darstellung und die Eigenschaften des »aschefreien« Albumins beschrieben: auf eine allseitige analytische Untersuchung desselben habe ich vorläufig verzichtet, da ich schon früher Analysen des reinen Kupferalbuminates ausgeführt habe [1]). Dieselben waren jedoch nach einer Richtung hin noch unzulänglich, nämlich in Hinsicht der Schwefelbestimmungen. Gegen diese erhoben Loew [2]) und später auch Bunge [3]) den Einwand, dass die dazu verwendeten Mengen meiner Eiweissverbindung zu geringe waren und ich daher auf zuverlässige Resultate in dieser Hinsicht nicht rechnen durfte. Die Berechtigung dieses Einwandes muss ich durchaus anerkennen, zumal ich niedrigere Zahlen erhalten hatte, als sie früher von Lieberkühn gewonnen waren und später auch von Loew gefunden wurden. Ich habe mich daher bemüht, möglichst sorgfältige Schwefelbestimmungen mit genügend grossen Quantitäten meines aschefreien Albumins auszuführen. Dazu hatte ich um so mehr Veranlassung, als die Mengen, welche Loew bei seinen Analysen benutzt hat, immer noch etwas kleine sind, ausserdem aber unterdessen durch die eingehenden Versuche von Bunge und Zinoffsky [4]) festgestellt worden ist, dass zu

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. V, S. 198 ff.

[2]) Loew, Pflüger's Archiv, Bd. 31, S. 393 ff.

[3]) Bunge, Lehrbuch d. physiol. u. pathol. Chemie. Leipzig. 1887. S. 57.

[4]) Zinoffsky, über die Grösse des Hämoglobinmoleküls. Diss. Dorpat. 1885. — Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. X, S. 16.

Schwefelbestimmungen für Eiweisskörper nur die alte Methode der Schmelzung mit Aetzkali und Salpeter unter Beobachtung der erforderlichen Cautelen geeignet ist, eventuell mit der von Hammarsten [1]) angegebenen Modification (vorhergehendes Zerstören mit concentrirter Salpetersäure).

Letzteres war für meine Zwecke entbehrlich; ich ging daher so zu Werke, dass ich das fein gepulverte Eiweiss im Silbertiegel mit Aetzkali (1 : 3) und einigen Tropfen Wasser verrührte, dann die Masse mit Salpeter (7) vermischte und langsam erhitzte. Man kann dabei jede stürmische Reaction vermeiden und braucht den Tiegel nicht einmal zu bedecken; die Masse bläht sich aber stark auf, so dass man einen sehr geräumigen Tiegel wählen oder immer dazwischen wieder erkalten lassen muss. Im Uebrigen habe ich alle erforderlichen Cautelen benutzt, die Lösung des restirenden Salzgemisches 5—6mal mit Salzsäure abgedampft, in der Siedhitze mit abgewogener Menge von Chlorbaryum gefällt, vollständiges Absitzen abgewartet u. s. w. Jede Bestimmung nimmt daher ziemlich viel Zeit in Anspruch. Uebrigens hat sich mir das mit Salzsäure und Flusssäure ausgewaschene Filtrirpapier No. 590 von Schleicher und Schüll vorzüglich bewährt: es hält richtig behandeltes Baryumsulfat ganz zuverlässig zurück und gestattet zugleich ein rasches Filtriren. Selbstverständlich waren die Reagentien auf ihre Reinheit geprüft worden. Es empfiehlt sich durchaus, das aus Kalium hergestellte Aetzkali zu wählen: ein früher bezogenes, gut aussehendes Natronhydrat (alcohole depuratum) erwies sich als stark schwefelhaltig. Von meiner Substanz nahm ich jedesmal soviel, dass das Gewicht des erzielten Baryumsulfates durchschnittlich mindestens 0.3 g betrug. Auf diese Weise wurden nun folgende Resultate gewonnen:

I. 2.1054g Albumin lieferten 0.3070g Baryumsulfat = 0.0420g Schwefel = 1.99 pCt. Schwefel.

II. 2.1973g Albumin lieferten 0.2972g Baryumsulfat = 0.0402g Schwefel = 1.83 pCt. Schwefel.

III. 5.3011g Albumin lieferten 0.7281g Baryumsulfat = 0.1001g Schwefel = 1.91 pCt. Schwefel.

IV. 2.2986g Albumin lieferten 0.3437g Baryumsulfat = 0.0472g Schwefel = 2.05 pCt. Schwefel.

V. 1.8010g Albumin lieferten 0.2350g Baryumsulfat = 0.0323g Schwefel = 1.79 pCt. Schwefel.

Bei Angabe der Substanzmenge ist der winzige Aschegehalt, der sich in meinem Albuminpräparat noch vorfindet (ca. 1 mg auf 1.0g Substanz), in Abrechnung gebracht, obschon dies auf das Resultat gar keinen Einfluss hat.

---

[1]) Hammarsten, ebendaselbst, Bd. VII, S. 257.

Recapitulation	Schwefel
I.	1.99 pCt.
II.	1.83 »
III.	1.91 »
IV.	2.05 »
V.	1.79 »
	1.91 pCt. im Mittel.

Aus diesem Resultate ergiebt sich, dass ich bei meinen früheren Analysen zu niedrige Werthe bekommen habe; es bestätigt sich vielmehr die von Lieberkühn und später auch von Loew gewonnene Zahl, nach welcher das Eieralbumin zu den schwefelreichsten Albuminaten gehört. Unter Berücksichtigung des von mir und in ähnlicher Weise auch von Loew berechneten denkbar kleinsten Moleculargewichtes für das Albumin von etwa 4700 bis 4800 berechnen sich für ein Molekül Albumin drei Atome Schwefel und nicht zwei, wie ich früher berechnet hatte. In der kupferärmsten Verbindung des Albumins mit dem bezüglichen Metalle (mit 1.35 pCt. Kupfer) müssen demnach auf ein Atom Kupfer drei Atome Schwefel kommen.

Die Resultate der Schwefelbestimmungen sind aber noch nach einer anderen Richtung hin bemerkenswerth, nämlich um den Beweis zu unterstützen, dass mein aschefreies Albumin wirklich Albumin ist. Man könnte nämlich vermuthen, dass bei meinem Herstellungsverfahren das Eiweiss durch die lange dauernde Einwirkung des Alkalis, obschon dieselbe nur in der Kälte vor sich ging, eine Umwandlung erfahren habe. Dann aber würde das gebildete Product höchst wahrscheinlich schwefelärmer sein, und es müsste sich Schwefel als Natronsulfhydrat abgespalten haben, wie man das in der That bei Einwirkung von Alkalien auf Eiweisskörper beobachten kann. Natürlich kommt es auf Temperatur u. s. w. dabei an. In unserem Falle ist aber eine Abspaltung von Schwefel nicht möglich, weil das Präparat den unveränderten hohen Schwefelgehalt des Albumins in der That besitzt. Uebrigens habe ich ja in meiner ersten Mittheilung bereits hervorgehoben, dass mein Präparat, mit Salzen in Verbindung gebracht, wieder die Eigenschaften des ursprünglichen salzhaltigen Albumins gewinnt (Gerinnbarkeit durch die Siedhitze, Fällbarkeit durch Alkohol etc.). Dadurch ist doch eigentlich schon der Beweis geliefert, dass eine chemische Umwandlung nicht stattgefunden hat. Höchstens könnte man noch zweifeln, ob es sich nicht um ein Gemenge verschiedener Eiweisskörper handelt. Nach dem Resultate meiner Schwefelbestimmungen ist das nicht oder doch nur insofern wahrscheinlich, als überhaupt das, was wir Albumin nennen, möglicher Weise noch ein Gemenge ist. Die Frage wird sich am besten durch Herstellung krystallisirter Verbindungen des Albumins entscheiden lassen, und solche

zu gewinnen wird voraussichtlich keine Schwierigkeiten machen. Ob es freilich gelingen wird, das Albumin selbst zur Krystallisation zu bringen, lässt sich gegenwärtig noch nicht voraussagen.

Die sichere Aufstellung einer empirischen Formel für das Albumin ist zur Zeit noch nicht möglich. Loew ist der Ansicht, dass die von Lieberkühn aufgestellte Formel ($C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$) zu verdreifachen sei; noch besser stimmt vielleicht die Formel:

$$C_{210}H_{330}N_{52}O_{66}S_3$$

mit den bisher erhaltenen Zahlen überein, die ein Moleculargewicht von 4730 ergeben würde. Aus dieser Formel würde sich ein Schwefelgehalt von 2.03 pCt. berechnen (gefunden im Mittel 1.91 pCt.). Die gesammten Procentwerthe sind nach dieser Formel die folgenden:

C	53.27 pCt.
H	6.97 »
N	15.40 »
O	22.33 »
S	2.03 »
in Summa	100.00

Es spricht so Manches dafür, dass das obige Moleculargewicht annähernd das richtige sei, aber sicheren Aufschluss über diese Fragen werden wir erst durch das eingehende Studium der Zersetzungsproducte des chemisch reinen Albumins gewinnen können.

Zwei Atome Schwefel müssen bekanntlich wenigstens in je einem Moleküle Eiweiss angenommen werden, weil der Schwefel des Eiweisses sich in verschiedener Bindung befindet, indem ein Theil sich beim Erhitzen mit Alkalien als Sulfid, der andere als Sulfat abspaltet. In hohem Grade bemerkenswerth ist aber die bedeutende Differenz in dem relativen Schwefelgehalte der verschiedenen Eiweisskörper. Nach den bisher vorliegenden Analysen kommt im

Eieralbumin: ein Schwefelatom auf ca. 70 Kohlenstoffatome,
Globulin (aus Kürbissamen): ein Schwefelatom auf circa 146 Kohlenstoffatome,
Hämoglobin: ein Schwefelatom auf ca. 356 Kohlenstoffatome.

Sollte es ein Zufall sein, dass diese Zahlen sich fast genau wie 1 : 2 : 5 verhalten? Das alles sind noch Räthsel, deren Auflösung vielleicht in weiter Ferne liegt. Die Hoffnung auf ihre endliche Lösung brauchen wir nicht aufzugeben: langsam zwar, aber doch stetig schreitet die Wissenschaft auch in der Ergründung der Eiweissubstanzen fort.

Halle, im December 1889.

6. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

[Erste Abhandlung].

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

Die zwischen den Elementen obwaltenden Affinitätsverhältnisse, welche man früher, Berzelius' elektrochemischer Theorie gemäss, aus der Verschiedenheit des elektrischen Verhaltens der Einzelelemente ableitete, haben mit der Entwickelung der Thermochemie eine veränderte Deutung erfahren. Man weiss heute, dass die chemische Energie, welche Elementaratome zu Verbindungen zusammenfügt, in unmittelbarer Beziehung zur Bildungswärme der erhaltenen chemischen Verbindung steht, und dass ebenso die durch chemische Mittel herbeigeführte Zerlegung einer Verbindung, also z. B. die Verdrängung des einen Elementes durch das andere, im Wesentlichen in der zwischen den Wärmetönungen der fraglichen Elemente obwaltenden Differenz begründet ist. Für die ziffernmässige Feststellung der Affinitätsverhältnisse auf dem Wege der directen Beobachtung reichen leider die jetzt vorhandenen Hülfsmittel in den meisten Fällen nicht aus, immerhin aber hat das in dieser Hinsicht Geleistete schon jetzt ganz wesentlich zur Klärung der aus der rein chemischen Forschung abgeleiteten Vorstellungen und Begriffe beigetragen, und umgekehrt werden neue chemische Wahrnehmungen ergänzend und fördernd auf das thermochemische Studium zurückwirken.

Auch der in erfolgreicher Entwickelung begriffenen Lehre von der Periodicität der Elemente muss jeder Zuwachs an Thatsachen zum Gewinn gereichen, wie diese Lehre ja überhaupt aus der Gesammtheit der Beobachtungen und aus den daran geknüpften Schlussfolgerungen hervorgegangen ist.

Erwägungen solcher Art haben mich veranlasst, das Verhalten des durch besonders hohe Verbrennungswärme ausgezeichneten Magnesiums gegen oxydische Verbindungen experimentell festzustellen. Die diesbezüglichen Versuche sind schon vor längerer Zeit begonnen worden, und es war ursprünglich meine Absicht, ihr Ergebniss erst nach Abschluss derselben in einer einzigen Abhandlung zu veröffentlichen. Da sie jedoch einen grösseren als den anfänglich erwarteten Umfang angenommen, überdies aber zu theilweise recht interessanten, zu weiterer Forschung anregenden Wahrnehmungen geführt haben, so möge es gestattet sein, schon jetzt mit ihrer Bekanntgabe zu beginnen, das gewonnene und noch zu gewinnende, ziemlich umfängliche Material aber auf eine Reihe kleinerer Abhandlungen zu vertheilen.

Als Grundlage für den einzuhaltenden Arbeitsplan diente mir die sich aus dem periodischen Gesetz ergebende Eintheilung der Ele-

mente in Gruppen oder Familien, und demgemäss unterwarf ich die oxydischen Verbindungen der einzelnen Gruppenglieder in der bekannten Reihenfolge der reducirenden Einwirkung des metallischen Magnesiums:

I. Gruppe.

A.		B.
Li 7.01		—
Na 23.00		—
K 39.03		—
—		Cu 63.18
Rb 85.20		—
—		Ag 107.66
Cs 132.70		—
—		Au 196.20

Die reducirende Wirkung, welche das Magnesium auf die Oxyde der Elemente der ersten Gruppe ausübt, liess sich deshalb nicht durchgängig durch den Versuch feststellen, weil mehrere der in Frage kommenden Oxyde, insbesondere die Oxyde der Alkalimetalle, mit Ausnahme des Lithiumoxyds, für welches W. Dittmar[1]) neuerdings eine einfache Bereitungsweise angegeben hat, sich nur schwierig rein darstellen lassen und überdies durch Wasser- und Kohlensäureanziehung leicht eine Veränderung erleiden. Es wurde deshalb in solchen Fällen vorgezogen, nicht die Oxyde oder die Hydroxyde, sondern die Carbonate der Metalle der Erhitzung mit Magnesium zu unterwerfen, wobei man beide in dem Verhältniss zur Anwendung brachte, wie es sich beispielsweise aus der Gleichung

$$Na_2CO_3 + 3\,Mg = 2\,Na + C + 3\,MgO$$

ergiebt. Die Reaction war also hierbei von Kohleabscheidung begleitet, denn sie erstreckte sich, dualistisch aufgefasst, ebensowohl auf die Reduction des Metalloxyds, wie auf diejenige des Kohlenstoffdioxyds. Mochte dieser Umstand auch ihre Intensität beeinflussen, so trat doch das verschiedene Verhalten der in Anwendung gekommenen Metallcarbonate mit so grosser Deutlichkeit hervor, dass dasselbe recht wohl einen Rückschluss auf das Verhalten der reinen Metalloxyde gestattete.

Soweit die Glieder der ersten Gruppe Schwermetalle waren, welche keine oder doch schon in gelinder Wärme zerfallende Carbonate bilden, kamen deren Oxyde in Anwendung, und zwar wurden diese nach dem beispielsweise durch den Vorgang

$$Ag_2O + Mg = 2\,Ag + MgO$$

[1]) W. Dittmar, Soc. Chem. Ind. VII, 730—735; diese Berichte XXI 8, 540.

ausgedrückten Mischungsverhältnisse der Reduction mit Magnesium unterworfen.

Alle zur Reduction gelangenden Verbindungen waren durch vorherige Trocknung oder Glühung sorglich entwässert worden. Man rieb sie in einem erwärmten Porzellanmörser innig mit der erforderlichen Menge pulverförmigen Magnesiums zusammen, stellte durch einen Vorversuch mit sehr wenig Substanz das Verhalten der Mischung beim Erhitzen fest und nahm dann den eigentlichen Versuch mit einer etwas grösseren Substanzmenge vor, indem man diese in einem einseitig geschlossenen Glasrohr vorsichtig über der Flamme des einfachen Gasbrenners oder nach Erforderniss wohl auch in der Stichflamme des Gebläses erhitzte.

A. Hauptgruppe.

1. Lithium.

Die Erhitzung eines Gemenges von kohlensaurem Lithium und Magnesium muss mit Vorsicht vorgenommen werden. Schon bei Anwendung von nur 0.2 g eines Gemenges von 74 Gew.-Thl. (1 Mol.) kohlensaurem Lithium und 72 Gew.-Thl. (3 At.) Magnesium erfolgt weit unterhalb der Glühhitze eine heftige, von Flammenbildung und Zerschmetterung der Glasröhre begleitete Verpuffung. Die umhergeworfenen Glassplitter zeigen sich theils mit einer dunkelfarbigen, kohlehaltigen Masse, theils mit weissem Oxydbeschlag bedeckt, das freiwerdende Lithium erleidet eben im Augenblicke der Reduction mit Vehemenz Vergasung und Verbrennung, obwohl sein Verdampfungspunkt ziemlich hoch, nämlich oberhalb Rothgluthhitze liegt.

Nimmt man die Erhitzung mit einer noch kleineren Quantität des obengenannten Gemenges vor, so tritt zwar ebenfalls eine lebhafte, von Feuererscheinung begleitete Reaction ein, aber die Glasröhre erleidet keine Zertrümmerung. Man erhält dann eine graue Masse, an welcher sich metallische Beschaffenheit zwar nicht erkennen lässt, die aber mit Wasser lebhaft Wasserstoff entwickelt und demnach Lithium im Metallzustande enthalten muss. Wirft man endlich einen Löffel voll obigen Gemenges in einen vorher zum Glühen erhitzten Porzellantiegel, so erfolgt eine gefahrlose, von glänzender Lichterscheinung begleitete Verpuffung.

2. Natrium.

Beim Erhitzen von 0.3 g eines Gemenges von 106 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlensaurem Natrium und 72 Gewichtstheilen (3 Atome) Magnesium tritt zunächst Schwärzung ein, welche sich rasch durch die Masse fortpflanzt, worauf, sowie Glühhitze erreicht ist, mit einem Male unter heftiger Reaction eine hell leuchtende, gelbe Natriumflamme aus der Rohrmündung hervorschiesst, die Innenwandung der Glasröhre sich aber gleichzeitig mit einem glänzenden Spiegel von metallischem

Natrium belegt. Ein Theil des Gemisches wird hierbei fortgeschleudert, und was zurückbleibt, ist ein kohlschwarzes, lockeres, leichtes Pulver, aus Kohlenstoff und Magnesiumoxyd bestehend, welches sich beim Glühen an der Luft in weisse Magnesia verwandelt. Das Natrium, dessen Verdampfungspunkt bei 742° liegt, zeigt sich fast vollkommen verflüchtigt, denn der Rückstand reagirt zwar alkalisch, tritt aber an Wasser nur sehr wenig kohlensaures Natrium ab.

Der Versuch gelingt nicht immer gleich gut, weil in manchen Fällen das Glasrohr platzt und dann das Natrium gänzlich zur Verbrennung gelangt. Selbst bei Anwendung von nur 0.1 g des Gemenges ist man des Erfolges nicht ganz sicher. Durch Zusatz von frisch geglühter Magnesia lässt sich die Reaction zwar abschwächen, aber man erhält dann keinen Natriumspiegel, sondern eine dunkelfarbige Masse, ein Gemenge von Magnesia, Kohlenstoff und fein zertheiltem Natrium, welches mit Wasser heftig Wasserstoff entwickelt und sich sogar damit zu entzünden vermag.

Wirft man das Gemenge von kohlensaurem Natrium und Magnesium in einen rothglühenden Tiegel, so erhebt sich nach Ablauf eines kurzen Augenblicks aus diesem geräuschlos eine glänzende Natriumflamme, einen dunkelfarbigen, voluminösen, aus Magnesia und Kohle bestehenden Rückstand hinterlassend.

3. Kalium.

Minder energisch als auf die Carbonate des Lithiums und Natriums wirkt das Magnesium auf kohlensaures Kalium ein, und man vermag deshalb ein Gemenge beider auch in grösserer Quantität gefahrlos zu erhitzen. Es zeigt sich das auch schon beim Einwerfen desselben in einen glühenden Tiegel, wobei es vollkommen ruhig mit violetter Kaliumflamme abbrennt.

Unterwirft man 1 g eines Gemisches von 138 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlensaurem Kalium und 72 Gewichtstheilen (3 Atome) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr der allmählich gesteigerten Erhitzung, so belegt sich mit dem Eintritt des dunklen Glühens die Rohrwandung, soweit das Gemenge reicht, mit einem glänzenden Kaliumspiegel, ohne dass dabei Feuererscheinung oder Verpuffung einträten. Eine vehemente Vergasung des Kaliums, wie sie unter gleichen Verhältnissen beim Natrium beobachtet wird, findet nicht statt, obwohl sein Siedepunkt schon bei 667°, also um 75° niedriger als derjenige des Natriums liegt. Auch scheint zur Reduction des kohlensauren Kaliums eine wesentlich geringere Erhitzung nöthig zu sein, als zu derjenigen des entsprechenden Natriumsalzes.

Besser als im einseitig geschlossenen Glasrohr lässt sich die Abdestillation des Kaliums in einer horizontal liegenden Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom vornehmen, wobei man das zu erhitzende

Gemenge zweckmässig in einem Porzellanschiffchen einführt. Bei eben beginnender Glühhitze wird dann der glänzende Kaliumspiegel sichtbar und lässt sich durch gesteigerte Erhitzung unter Bildung grüner Dämpfe weitertreiben. Der im Schiffchen verbleibende graue bis schwarze Rückstand besteht aus Magnesiumoxyd und Kohle und zeigt nur schwach alkalische Reaction, ein Beweis dafür, dass die Austreibung des Kaliums eine vollkommene ist.

Ob man auf solche oder ähnliche Weise das Kalium fabrikmässig darzustellen vermöchte, hat bis jetzt zwar nicht dargethan werden können, doch ist dies wahrscheinlich. Man hätte in solchem Falle das Gemenge von frisch calcinirtem kohlensaurem Kalium und Magnesium einfach in einer röhrenförmigen Retorte aus Eisen anfangs gelinde, später bis zum Glühen zu erhitzen und die entstehenden Kaliumdämpfe in einer Vorlage zu verdichten. Freilich würde dann der die Destillation ungemein befördernde Gasstrom fehlen, auch würde sich das Wasserstoffgas nicht wohl durch das kohlenoxydhaltige und deshalb die Bildung von Kohlenoxydkalium veranlassende Leuchtgas ersetzen lassen. Aber auch sonst ist die Bildung dieser gefährlichen Verbindung insofern nicht ausgeschlossen, als namentlich beim Arbeiten im grossen Maassstabe, wo die Erhitzung des Gemenges langsamer fortschreitet, das Auftreten von etwas Kohlenoxyd kaum ganz vermieden werden kann. Ganz sicher und in erhöhtem Grade steht dies bei Kaliummangel zu befürchten, denn es hat sich ergeben, dass von den drei Sauerstoffatomen, welche das Molekül des Kaliumcarbonats enthält, zwei leichter vom Magnesium aufgenommen werden als das dritte. Diese Beobachtung ist von theoretischer Wichtigkeit, weil sie den Beweis für die Richtigkeit der Constitutionsformel $CO''\{^{OK}_{OK}$ liefert und zu der Annahme zwingt, dass die Atomgruppe OK leichter reducirbar sei, als das Carbonyl CO. Es konnte das experimentell dadurch nachgewiesen werden, dass man 1 Mol. kohlensauren Kaliums statt mit drei, nur mit zwei Atomen Magnesium der Erhitzung unterwarf. Der Reductionsvorgang musste dann nach der einen oder nach der anderen der beiden nachstehenden Gleichungen verlaufen:

$$1.\quad CO\{^{OK}_{OK} + 2Mg = C + K_2O + 2MgO.$$

$$2.\quad CO\{^{OK}_{OK} + 2Mg = CO + 2K + 2MgO.$$

In Wirklichkeit ergab sich, dass, wie der nachbeschriebene Versuch zeigt, der unter 2 genannte Vorgang sich vollzieht.

Ein inniges Gemenge von 138 Theilen (1 Mol.) kohlensaurem Kalium und 48 Theilen (2 Atome) Magnesiumpulver brachte man in ein Porzellanschiffchen, schob dieses in eine Verbrennungsröhre und erhitzte es in einem mässig schnellen Wasserstoffstrom erst gelinde,

dann bis zum deutlichen Glühen. Die sonst jederzeit beobachtete Bildung eines Metallspiegels trat hierbei nicht ein, wohl aber erfolgte im kühleren Theile des Verbrennungsrohres die reichliche Ablagerung eines grauen Staubes, der nichts anderes als Kohlenoxydkalium sein konnte. Der Inhalt des Schiffchens erlitt hierbei keine Schwärzung, Abscheidung von Kohle fand also nicht statt, dagegen wurde das Vorhandensein grünen Kaliumdampfes deutlich sichtbar, wenn man in der Längsrichtung der Verbrennungsröhre in diese blickte. Als Reactionsproducte entstanden mithin Kaliumdampf und Kohlenoxydgas, die innerhalb der glühenden Zone im freien Zustande neben einander auftraten, sich aber im kühleren Röhrentheile zu grauem, staubförmigem Kohlenoxydkalium verdichteten. Da mit Ausnahme des den nichtflüchtigen Rückstand bildenden Magnesiumoxydes die Entstehung anderer Producte nicht wahrgenommen werden konnte, so lässt sich annehmen, dass dem Kohlenoxydkalium die Formel $CO''\{^{K}_{K}$ zukommt.

Da der Umgang mit Kohlenoxydkalium, namentlich wenn es sich in Glasgefässen abgelagert hat, ein höchst gefahrvoller ist, so wurde die Verbrennungsröhre gleich nach Beendigung des Versuches, also noch ehe die Luft einwirken konnte, durch Quetschhähne verschlossen und im Freien an einer Mauer zertrümmert. Hierbei trat eine sich über den grössten Theil der inneren Röhrenwandung erstreckende Feuererscheinung auf, ohne dass jedoch Knall bemerkbar geworden wäre.

Hervorgehoben muss noch werden, dass die Bildung des Kohlenoxydkaliums nur dann eintritt, wenn man das Gemenge von 1 Mol. kohlensaurem Kalium und 2 At. Magnesium langsam und bei mässig gesteigerter Temperatur erhitzt. Ist die Erhitzung eine plötzliche und starke, so erfolgt lebhaftes Aufglühen unter gleichzeitiger Bildung eines Kaliumspiegels und Schwärzung der Masse durch Ausscheidung von Kohle, während neben Magnesia ein Rest von unverändertem kohlensaurem Kalium verbleibt.

Sehr leicht erfolgt die Reduction des Kaliumhydroxyds durch Magnesium, und bei ihr ist die Bildung von Kohlenoxydkalium selbstredend ausgeschlossen. Auch werden die Dämpfe des Kaliums in diesem Falle durch das nach dem Vorgange

$$KOH + Mg = K + H + MgO$$

gleichzeitig freiwerdende Wasserstoffgas rasch vorwärts befördert, so dass sich die Abdestillation überaus leicht vollzieht.

Das Kaliumhydroxyd wurde vor seiner Anwendung behufs vollständiger Entwässerung zunächst einige Zeit im glühenden Flusse erhalten und sodann 56 Theile (1 Mol.) desselben mit 24 Theilen (1 Atm.) pulverförmigem Magnesium in einer heissen Reibschale innig zusammengerieben. Als man eine kleine Probe dieses Gemenges im einseitig

geschlossenen Glasrohr vorsichtig erhitzte, trat plötzlich eine ziemlich lebhafte Reaction ein, vor der Rohrmündung erschien eine rothblau brennende Wasserstoffflamme und gleichzeitig belegte sich die Innenwandung des Rohres ihrer ganzen Länge nach mit einem glänzenden Kaliumspiegel, welcher sich nach dem Oeffnen der Röhre über eine Stunde lang blank erhielt. Als einige Gramme der gedachten Mischung in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt wurden, trat schon bei ganz geringer Temperatursteigerung lebhafte, von Zischen begleitete Reduction ein und das freigewordene Kalium erlitt dabei eine fast vehement zu nennende Abdestillation, so dass es gefahrvoll sein würde, auf solche Weise im grossen Maassstabe zu arbeiten.

Vollkommen harmlos gestaltet sich aber die Reduction des Kaliumhydroxyds, wenn man ein Gemenge von

56 Theilen (1 Mol.) Kaliumhydroxyd,
24 » (1 Atm.) Magnesiumpulver,
56 » Magnesiumoxyd,

der Erhitzung in einer gläsernen oder besser eisernen Röhre unterwirft. Die Reduction vollzieht sich dann schon bei beginnender Glühhitze ganz ruhig und gefahrlos, bei weiter gesteigerter Erhitzung lässt sich das Metall bequem abdestilliren und es verbleibt ein schneeweisser, lockerer aus fast reiner Magnesia bestehender Rückstand, dem nur noch ganz wenig Alkali anhaftet.

Auch dadurch, dass man das als Reductionsmittel dienende Magnesium nicht in Pulverform, sondern in Gestalt grober Stücke anwendete, würde sich die Lebhaftigkeit der Reaction voraussichtlich abschwächen lassen. Man könnte sich dann vielleicht desselben Apparates und derselben Arbeitsmethode bedienen, wie C. Netto[1]) solche bei der Reduction der kaustischen Soda durch Kohle behufs Fabrikation von metallischem Natrium so erfolgreich angewendet hat, d. h. man würde in eine mit Magnesiumbarren gefüllte, in Rothgluth befindliche eiserne Retorte geschmolzenes Aetzkali in continuirlichem Strahle einfliessen lassen und dann das eben so continuirlich entweichende Gemenge von Wasserstoffgas und Kaliumdampf der Abkühlung unterwerfen müssen. Fraglich bleibt hierbei nur, ob die entstehende Magnesia nicht eine den glatten Vollzug der Reaction beeinträchtigende Zwischenlagerung bilden würde.

Wollte man das Kalium nach solcher oder ähnlicher Methode darstellen, so würden für jedes Kilogramm desselben theoretisch

1.44 kg	Kaliumhydroxyd	à 2 ℳ . . .	2.88 ℳ
0.62 »	Magnesium	à 40 » . . .	24.80 »
			27.68 ℳ

[1]) C. Netto, diese Berichte XXI, 3, 864, ferner Zeitschrift für angew. Chemie 1888, 704 und 1889, 448.

erforderlich sein, so dass sich die Selbstkosten auf etwa 30 ℳ pro Kilo stellen würden, während der jetzige Handelspreis 130 ℳ beträgt.

Im Anschluss hieran möge erwähnt werden, dass N. Beketow [1]) Kalium durch Erhitzen von dessen Hydroxyd mit Aluminium darstellte, wobei jedoch nur die Hälfte des Metalles als solches ausgebracht wurde, während die andere Hälfte als Kaliumaluminat im Rückstande verblieb.

4. Rubidium.

Kohlensaures Rubidium verhält sich beim Erhitzen mit pulverförmigem Magnesium dem entsprechenden Kaliumsalz ähnlich. Trägt man das Gemenge beider in einen glühenden Tiegel ein, so verräth sich die stattfindende, übrigens vollkommen ruhig verlaufende Reaction durch das Auftreten einer violettrothen Rubidiumflamme, entstanden durch Verbrennung des reducirten, in der Verdampfung begriffenen Rubidiums.

0.5 g eines Gemenges von 230 Theilen (1 Mol.) kohlensaurem Rubidium und 72 Theilen (3 Atm.) Magnesium liess sich im einseitig geschlossenen Glasrohr bis zum gelinden Glühen erhitzen, ohne dass Reduction eintrat. Erst bei weiterer Steigerung der Temperatur zeigt sich ein mässiges Aufglühen unter Bildung eines blanken Spiegels von metallischem Rubidium, der sich durch Erhitzung zwar leichter als der Kaliumspiegel, aber immer noch schwierig weitertreiben liess. Der Rückstand erwies sich als ein schwarzes, zartes Gemenge von Magnesia und Kohle. Beim Zerschlagen der Röhre lief das metallische Rubidium sofort an, ja es entzündete sich zum Theil, und ebenso trat lebhafte Verbrennung mit violettrother Flamme ein, wenn man die Trümmer der Röhre mit Wasser zusammenbrachte.

Die Leichtigkeit und Gefahrlosigkeit, womit die Reduction des kohlensauren Rubidiums sich vollzieht, giebt ein Mittel zur bequemen Darstellung des metallischen Rubidiums an die Hand. Als z. B. 5 g obigen Gemenges in einem in eine Verbrennungsröhre eingeschobenen Porzellanschiffchen bei gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserstoff erst längere Zeit gelinde, dann kräftig erhitzt wurden, lief mit einem Male eine sich rasch fortpflanzende Glüherscheinung durch die Masse, verbunden mit dem Auftreten blaugrünen Rubidiumdampfes und der Ablagerung eines schön glänzenden, sich auf 5 cm Länge erstreckenden Rubidiumspiegels hinter der erhitzten Stelle. Das Rubidium erlitt also unter dem Einflusse der Reactionswärme beträchtliche Verdampfung, dagegen reichte die Hitze eines kräftigen Gasbrenners nicht aus, den nicht verdampften Antheil zur vollkommenen Abdestillation zu bringen,

[1]) N. Beketow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch., Protok. 1888, 363—365; diese Berichte XXI, 3, 424.

wie man sich denn auch, um diese herbeizuführen, jedenfalls eines eisernen Rohres bedienen müsste. Der erhaltene schwarze, voluminöse Rückstand war ein Gemenge von Kohle und Magnesia, an welchem sich zahlreiche Rubidiumkügelchen vertheilt vorfanden. Derselbe erwies sich als pyrophorisch, auch entzündete er sich beim Eintragen in Wasser unter Bildung einer Rubidiumflamme selbst dann noch, wenn er mehrere Stunden lang an der feuchten Luft gelegen hatte. In dem einen Falle, in welchem das erwähnte Gemenge ohne Anwendung eines Schiffchens unmittelbar im Glasrohr erhitzt worden war, erfolgte beim Zerschlagen der Röhre ein flintenschussartiger Knall, der unmöglich durch die Entzündung gebildeten Knallgases verursacht worden sein konnte. Es muss bemerkt werden, dass das Rohr im geöffneten Zustande zwei Stunden lang an der freien Luft gelegen hatte; hiernach erscheint es nicht unmöglich, dass das Rubidium eine dem Kohlenoxydkalium analoge explosive Verbindung zu bilden vermag.

In gleicher Weise, wie vorbeschrieben, kann man schon mit einer verhältnissmässig kleinen Substanzmenge (0.2—0.5 g) einen schönen Rubidiumspiegel herstellen. Man füllt die Mischung von kohlensaurem Rubidium und Magnesiumpulver in eine kleine, durch Zusammenrollen von Platinfolie oder allenfalls auch Staniol erhaltene Patrone, schiebt diese in ein strengflüssiges Glasrohr, erwärmt letzteres, während ein Strom von trockenem Wasserstoff hindurchpassirt, erst seiner ganzen Länge nach gelinde, um jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen, und erhitzt sodann die Patrone mit der vollen Brennerflamme bis zum Eintritt der erwähnten Glüherscheinung, wobei sich unmittelbar hinter der erhitzten Stelle das Rubidium als blanker Metallspiegel an die Innenwand des Glasrohres anlegt. Unterbricht man das Zuleiten von Wasserstoff, so nimmt das Rubidium oft schöne Anlauffarben an, die zwischen Roth und dunklem Violett wechseln. Die dauernde Erhaltung des Spiegels durch beiderseitiges Abschmelzen des Rohres hat bis jetzt nicht gelingen wollen, weil das Glas an der der Reductionsstelle zugekehrten Seite durch Siliciumausscheidung gebräunt ist und nicht gehörig zusammenfliessen will.

Wie ein im kleinen Maassstabe vorgenommener Versuch zeigt, wird auch das Rubidiumhydroxyd beim Erhitzen mit Magnesium auf das Leichteste zu Metall reducirt, und voraussichtlich würde man letzteres auf solche Weise bequem darstellen können. N. Beketow [1]) verwendete als Reductionsmittel Aluminium und fand, dass sich die Abdestillation des Rubidiums bei heller Rothgluth sehr leicht vollzog, nur ging in diesem Falle die Hälfte des Rubidiums in Aluminat über

[1]) N. Beketow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. Protokoll 1888, 363—365; diese Berichte XXI, 3, 424.

und verblieb als solches im Rückstande. Bei Anwendung von Magnesium als Reductionsmittel würde ein derartiger Verlust ausgeschlossen sein.

5. Cäsium.

Beim Erhitzen eines Gemenges von kohlensaurem Cäsium mit Magnesium im Glasrohr liess sich, selbst wenn man die Hitze der Gebläseflamme anwendete, keine Reduction zu metallischem Cäsium wahrnehmen, wohl aber erlitt die Masse durchgängig Schwärzung, verursacht durch die Abscheidung von Kohle. Um den Verlauf der Reaction besser verfolgen zu können, wurde 1 g eines Gemenges von 326 Theilen (1 Mol.) frischgeglühtem kohlensaurem Cäsium und 72 Theilen (3 Atm.) Magnesium in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom erst längere Zeit gelinde, dann, als alle hygroskopische Feuchtigkeit entfernt war, bis zum vollen Rothglühen, zuletzt bis zur beginnenden Verdampfung des Magnesiums erhitzt, welche letztere sich leicht dadurch verräth, dass die Verbrennungsröhre an der erhitzten Stelle durch Siliciumausscheidung Bräunung erleidet. Es liess sich hierbei kaum der Eintritt einer Reaction verrathenden Erscheinung bemerken, nur bildete sich hinter dem Schiffchen ein äusserst schwacher, hauchartiger, spiegelnder Metallanflug, der indessen, wie die spätere spektroskopische Untersuchung ergab, kein Cäsium enthielt. Es bestand derselbe vielmehr aus Kalium und Rubidium, welche Metalle sich demnach unter den obwaltenden Umständen aus dem kohlensauren Cäsium abdestilliren lassen, ein möglicherweise nicht zu unterschätzender Fingerzeig für die Reindarstellung von Cäsiumpräparaten.

Der Inhalt des Schiffchens zeigte sich nach dem Erkalten grau gefärbt. Er entwickelte beim Eintragen in Wasser keine Spur von Wasserstoff, lieferte aber eine sehr stark alkalische Lösung von Cäsiumhydroxyd, die beim Ansäuern nur wenige Kohlensäurebläschen lieferte. Der in Wasser unlösliche Theil bestand aus unverändert gebliebenem Magnesium, aus Magnesiumoxyd und Kohle. Sonach war die Reaction im Wesentlichen nach der Gleichung:

$$Cs_2CO_3 + 3\,Mg = Cs_2O + C + 2\,MgO + Mg$$

verlaufen. Bei gelinder Glühhitze scheint das Magnesium keinerlei Wirkung auf kohlensaures Cäsium zu äussern; Andeutungen für die Existenz eines Kohlenoxydcäsiums konnten nicht wahrgenommen werden.

B. Nebengruppe.

1. Kupfer.

Von den Oxyden des Kupfers kann, wenn es sich um einen Vergleich mit den Sauerstoffverbindungen der einwerthigen Metalle bezüglich ihres Verhaltens gegen Magnesium handelt, streng genommen

nur das Kupferoxydul in Betracht kommen, und dieses musste, da es kein Carbonat bildet, als solches in Anwendung gebracht werden.

1 g eines Gemenges von 142 Theilen (1 Mol.) Kupferoxydul mit 24 Theilen (1 Atm.) Magnesium wurde im einseitig geschlossenen Glasrohr erst gelinde, dann mit verstärkter Flamme erhitzt. Die Reduction erfolgte leicht, aber gefahrlos, nicht unter Knall, wohl aber unter starkem Zischen und Herausschleudern einer Feuergarbe aus der Rohrmündung. Der im Rohr verbliebene Rückstand stellte sich als ein Gemenge von gesintertem metallischem Kupfer und Magnesiumoxyd dar, das Rohr selbst blieb unversehrt, war aber innerlich seiner ganzen Länge nach roth beschlagen. Um auch das Verhalten des Kupferoxyds kennen zu lernen, erhitzte man 0.5 g eines Gemenges von 79 Theilen (1 Mol.) Kupferoxyd mit 24 Theilen (1 Atm.) Magnesium in gleicher Weise. Es erfolgt dabei eine kräftige Explosion, verbunden mit Knall und schussähnlichem Fortschleudern des Rohrinhaltes durch die Rohrmündung. Dabei trat ein Aufreissen des Glasrohres in dessen Längsrichtung und ein gewaltsames Fortschleudern der entstandenen langen Splitter ein.

2. Silber.

Das zunächst angewendete kohlensaure Silber war durch Fällung von saurem kohlensaurem Kalk mit überschüssigem Silbernitrat erhalten und nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur erst an freier Luft, dann über Schwefelsäure getrocknet worden. Erhitzte man 2 g eines Gemenges von 276 Thln. (1 Mol.) Silbercarbonat und 72 Thln. (3 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr, so trat unter Zischen und Feuererscheinung Verpuffung ein, wobei der Rohrinhalt fortgeschleudert wurde. Das Rohr selbst zeigte sich unversehrt, war aber seiner ganzen Länge nach mit Kohle beschlagen. Aenderte man den Versuch dahin ab, dass man die Erhitzung sehr vorsichtig vornahm und dabei die Brennerflamme zunächst auf die oberste Schicht des Gemenges wirken liess, so trat ebenfalls eine von Zischen und mässigem Knall begleitete Verpuffung ein.

Mit ungleich grösserer Heftigkeit wirkte das Magnesium auf Silberoxyd ein, wie solches durch Fällung einer Silbernitratlösung mit klarem Barytwasser und Trocknen des ausgewaschenen Niederschlages bei 120° erhalten worden war. Schon bei Anwendung von nur 0.1 g eines Gemenges von 232 Thln. (1 Mol. Silberoxyd) und 24 Thl. (1 At.) Magnesium trat, wenn dasselbe im einseitig geschlossenen Glasrohr erst gelinde, dann plötzlich stärker erhitzt wurde, unter schwach prasselndem Geräusch eine blitzartige Glüherscheinung auf, und im Augenblicke war die Masse in ein gesintertes, ziemlich compactes Gemenge von Silber- und Magnesiumoxyd verwandelt.

Nahm man die Erhitzung in etwas grösserem Maassstabe, mit etwa 2 g gedachter Mischung vor, so erfolgte ein lauter Knall und das Glasrohr erwies sich im oberen Theil in der Längerichtung gewaltsam aufgerissen, während der untere Theil sammt seiner Füllung scheinbar verschwunden war.

3. Gold.

Das zur Verwendung gelangende Goldoxydul war nach Figuier's Methode durch Fällung einer Goldlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul dargestellt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet worden. Der von G. Krüss[1]) beanstandete Calomelgehalt des so erhaltenen Präparates erwies sich als so geringfügig, dass er den Ausfall der vorzunehmenden Reductionsversuche unmöglich wesentlich beeinflussen konnte.

Als 2 g eines Gemenges von 408 Thln. (1 Mol.) Goldoxydul und 24 Thln. (1 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr gelinde erhitzt wurden, trat keine sichtbare Reaction ein, erst bei Glühhitze zeigte sich unter Geräusch eine glänzende Verbrennungserscheinung, die jedoch unverkennbar durch die Entzündung des Magnesiums im freigewordenen Sauerstoff verursacht wurde. Unterwarf man eine kleine Menge der gedachten Mischung der Erhitzung, so trat das Erglühen nicht ein und der Rückstand bestand aus einem Gemenge von braunem pulverförmigen Gold und unverändertem Magnesium. Der Zerfall des Goldoxyduls wird sonach schon durch die blosse Wärme bewirkt, er erfolgt noch unter der Entzündungstemperatur des Magnesiums und dieses hat keinen Antheil daran.

Stellt man das Verhalten der Oxyde und Carbonate der Elemente der ersten Gruppe gegen Magnesium in kurzer Wiederholung zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

I. Gruppe.

A. Hauptgruppe. Carbonate R_2CO_3.	B. Nebengruppe. Oxyde R_2O.
Li 7.01. Heftige, explosionsartige Verpuffung, begleitet von Feuererscheinung und gewaltsamem Fortschleudern der Masse unter vollkommener Vergasung und scheinbarem Verschwinden des reducirten Metalles.	—

[1]) Ann. Chem. Pharm. 237, 276.

Na 23.00. Kräftige Verpuffung unter Feuererscheinung und vollkommener Verflüchtigung, aber theilweiser Wiedercondensation des reducirten Natriums im kühleren Theile der Röhre.	—
K 39.03. Ruhige und gefahrlose, schon beim gelinden Erhitzen eintretende Reduction ohne Feuererscheinung und ohne wesentliche Kaliumverflüchtigung.	—
—	Cu 63.18. Mässig starke, gefahrlose, von Feuererscheinung und theilweisem Fortschleudern der Masse begleitete Verpuffung.
Rb 85.20. Bei gelindem Erhitzen keine, bei stärkerem ruhig verlaufende, von schwachem Aufglühen und theilweiser Rubidiumverflüchtigung begleitete Reduction.	—
—	Ag 107.66. Explosionsartig verlaufende Reduction, begleitet von Knall und blitzartiger Lichterscheinung.
Cs 132.70. Keine Reduction.	—
—	Au 196.20. Ruhiger Zerfall des Goldoxyduls in seine Elemente ohne Mitwirkung des vorhandenen Magnesiums.

Hervorgehoben muss vorerst werden, dass die vorstehenden, sowie andere, noch mitzutheilende Beobachtungen der Angabe H. N. Warren's [1]), derzufolge das Magnesium die Alkalien und alkalischen Erden nicht reduciren soll, widersprechen. Es hat sich vielmehr ergeben, dass die Hydroxyde und Carbonate, muthmaasslich also auch die Oxyde der Alkalimetalle mit Ausnahme derjenigen des Cäsiums beim Erhitzen mit Magnesium Reduction erleiden, dass aber die Reductionswirkung des letzteren in dem Maasse an Intensität ab-

[1]) H. N. Warren, Chem. News 1889, 60, 187; Chem.-Ztg. 1889, 304.

nimmt, als das Atomgewicht der Elemente der Hauptgruppe steigt. Dies steht im Einklange mit den Beobachtungen N. Beketow's[1]), denen zufolge umgekehrt — angefangen vom Lithium bis hinauf zum Rubidium — die Oxydationswärme mit der Zunahme des Atomgewichtes eine Steigerung aufweist.

Dagegen zeigen die den Schwermetallen zugehörigen Elemente der Nebengruppe das entgegengesetzte Verhalten, d. h. die Reduction ihrer Oxyde nimmt einen um so heftigeren Verlauf, je höher das Atomgewicht dieser Elemente ist. Die Ausnahme, welche das Gold macht, kann nur als eine scheinbare angesehen werden, welche durch die geringe Beständigkeit der Goldoxyde in höherer Temperatur bedingt ist.

Freiberg (Sachsen), im Januar 1890.

Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

---

7. W. Flimm: Synthese von Indigo aus Monobromacetanilid.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Gelegentlich einer im Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. Naumann in Giessen ausgeführten Arbeit über bromirte aromatische Acetamidoverbindungen habe ich eine Synthese von Indigblau gefunden, die ich im Folgenden kurz beschreiben will.

Die Einwirkung ätzender Alkalien auf Monobromacetanilid, $BrH_2C.CO.HNC_6H_5$ (Schmp. 131.5°), verläuft je nach Wahl der Bedingungen, unter denen dieselbe ausgeführt wird, in sehr verschiedener Weise. Wässerige Kali- oder Natronlauge veranlassen Zerfall des Moleküls unter Anilinabspaltung und theilweiser Bildung von Isocyanphenyl. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Monobromacetanilid erhielt Abenius[2]) Diphenyldiketopiperazin, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$.

Denselben Körper habe ich auch auf gleiche Weise dargestellt. Indem ich ferner zu einer Lösung von Monobromacetanilid in absolutem Alkohol die berechnete Menge Natrium, ebenfalls gelöst in absolutem Alkohol, zusetzte und die Mischung einen Tag in Zimmer-

---

[1]) N. Beketow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft, Protokoll 1888, 363—365; diese Berichte XXI, 3, 424.

[2]) Diese Berichte XXI, 1665.

temperatur stehen liess, gelang es mir, Aethoxylessigsäureanilid, $C_2H_5OCH_2.CO.HNC_6H_5$, in Form eines dicken, schwach gelblich gefärbten Oeles zu erhalten.

Wird dagegen Monobromacetanilid mit trocknem Aetzkali zusammengeschmolzen, so erhält man eine Schmelze, deren Lösung in Wasser bald blau wird und Indigo ausscheidet. Ausserdem entsteht Anilin und besonders auch Isocyanphenyl. Die Ausführung dieser Reaction war die folgende: Kleine Mengen Monobromacetanilid wurden mit gleich viel oder mehr trocknen Aetzkalis sorgfältig verrieben und diese Mischung in einer Retorte möglichst schnell und ziemlich stark erhitzt, bis eine gleichmässige, rothbraun gefärbte Schmelze entstanden war. Diese wurde in Wasser gelöst und mit etwas Ammoniak oder Chlorammoniumlösung versetzt. Die Lösung nahm sofort eine grüne, schnell in dunkelblau übergehende Farbe an, und nach kurzer Zeit setzte sich der blaue Farbstoff zu Boden. Man kann auch die erhaltene Schmelze in verdünnter Salzsäure lösen und wenig Eisenchloridlösung zusetzen, wodurch die Indigobildung sofort eintritt. Der aus verschiedenen Schmelzen so erhaltene Farbstoff wurde gesammelt und durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Alkohol rein erhalten. Dass derselbe aus Indigo bestand, konnte durch alle für letzteren charakteristischen Reactionen, wie Löslichkeit in Anilin, Paraffin und Chloroform, Sublimation, Bildung von Sulfonsäure, die durch Salpetersäure unter Isatinbildung entfärbt wurde, ferner durch Reduction zu Indigweiss und darauf folgende Rückbildung von Indigblau, nachgewiesen werden. Ausserdem untersuchte ich das Absorptionsspectrum des von mir dargestellten Farbstoffs und fand dasselbe gleich dem von Krüss und Oekonomides [1]) beschriebenen Spectrum des gewöhnlichen Indigos. Die richtige Ausführung der Schmelze ist zum Gelingen der Reaction sehr wesentlich. So bleibt bei Anwendung kleiner Mengen von Aetzkali die Indigobildung ganz aus. Ferner ist schnelles Erhitzen auf ziemlich hohe Temperatur nothwendig; letztere jedoch mit Genauigkeit zu bestimmen, gelang mir nicht, da die Erhitzung in wenig Augenblicken ausgeführt werden muss. Die Farbstoffbildung ist eine sehr schöne, aber leider ist die Ausbeute noch unbefriedigend; ich konnte nicht über 4 pCt. vom angewandten Anilid erhalten.

Den chemischen Vorgang bei dieser Reaction möchte ich in der folgenden Weise erklären: Indigo wird nicht direct gebildet, sondern als erstes Condensationsproduct des Monobromacetanilids entsteht Indoxyl, $C_6H_4\begin{cases}NH\\COH\end{cases}CH$, oder vielleicht ein Pseudoindoxyl der

[1]) Diese Berichte XVI, 2051.

Formel $C_6H_4<^{NH}_{CO}>CH_2$. Dieses Zwischenglied geht durch Oxydation in Indigo über. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe zu isoliren und rein darzustellen, da es äusserst unbeständig zu sein scheint. Besonders die Entstehung des Pseudoindoxyls hat die grösste Wahrscheinlichkeit für sich. Es tritt dann mit dem Brom ein Wasserstoffatom des Benzolkerns aus. Die Carbonylgruppe tritt an dessen Stelle, nämlich benachbart zum Stickstoff, und zwischen letzterem und der Methylengruppe findet einfache Bindung statt.

Die in Vorstehendem beschriebene Indigosynthese ist meines Wissens die erste aus einem Monosubstitutionsproduct des Benzols ausgeführte. Bekanntlich wurde Indigo auch aus dem in der Seitenkette bromirten *o*-Amidoacetophenon durch Behandeln mit Aetzkali dargestellt [1]). Dies Acetophenon ist isomer mit Monobromacetanilid. Es ist nun aber nicht anzunehmen, dass vor der Farbstoffbildung eine Umlagerung des Anilids in dies Acetophenon stattfindet, da ja doch der Austritt von Bromwasserstoff jeder anderen Reaction sicher vorausgeht, und da ferner aus dem bromirten Acetophenon keine wesentlich grössere Ausbeute an Farbstoff erzielt wurde, wie ich aus dem Monobromacetanilid erhalten habe.

Nach der oben mitgetheilten Methode habe ich versucht, aus anderen Acetamidoverbindungen dem Indigo ähnliche Farbstoffe darzustellen und erhielt dabei folgende Resultate: Monobromacet-*α*-naphtalid (kleine, weisse Nadeln, Schmelzpunkt 152°) und Monobromacet-*β*-naphtalid (schwach gelblich gefärbte Blättchen mit schönem Perlmutterglanz, Schmelzpunkt 133°) lieferten keinen Farbstoff. Ebenso waren die Versuche erfolglos bei Monobromacetyldiphenylamin (kleine weisse Kryställchen, Schmelzpunkt 113—114°) und bei Monobromacetorthotoluid (glänzend weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt ich bei 112° fand [2]). Dagegen aus dem Monobromacetparatoluid (weisse Nadeln, Schmp. 162°) erhielt ich Dimethylindigo in derselben Weise, wie ich Indigo aus dem Anilid darstellte. Der Farbstoff ist äusserlich nicht vom gewöhnlichen Indigo zu unterscheiden. Durch Destillation desselben mit überschüssigem Aetzkali, wobei als Destillat reines Paratoluidin erhalten wurde, konnte ich die beiden Methylgruppen nachweisen. Dass die Farbstoffbildung aus dem Orthotoluid nicht stattfindet, erklärt sich einfach daraus, dass die Orthostelle am Benzolkern durch Methyl besetzt ist. Der Eintritt der Carbonylgruppe an dieser Stelle ist deshalb nicht möglich. Ich ersehe darin

---

[1]) Bayer und Bloem, diese Berichte XVII, 968.

[2]) P. W. Abenius und O. Widman fanden denselben bei 113°, denjenigen des *p*-Toluids bei 164°. Diese Berichte XXI, 1662 und 1665.

einen neuen Beweis, dass die Gruppen NH und CO im Indigo wirklich an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Schliesslich möchte ich noch einen erfolglosen Versuch erwähnen, Indigo aus Dibromacetanilid darzustellen. Das letztere entsteht, wenn die Benzollösungen von Anilin und Dibromacetylbromid unter Abkühlen vermischt werden. Es besteht aus kleinen, weissen Krystallen, die bei 138—139° schmelzen. Wird dasselbe mit Aetzkali zusammengeschmolzen oder mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge erhitzt, so entsteht Isocyanphenyl in ganz bedeutender Menge. Die Bildung des letzteren wird durch die folgende Formel erklärt:

$$CHBr_2.OC.HNC_6H_5 + 2KOH = 2KBr + 2H_2O + CO + C_6H_5NO.$$

Indigo konnte ich nicht erhalten.

Darmstadt, den 10. Januar 1890.

---

8. E. Baumann: Ueber Thioaldehyde.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Formaldehyd und Acetaldehyd.

Vor einigen Monaten wurde gezeigt, dass beim Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff mit Acetaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure die beiden von Klinger entdeckten α- und β-Trithioaldehyde vom Schmelzpunkt 125—126° bezw. 101—102° gebildet werden, und dass das Mengenverhältniss dieser beiden Producte zu einander von der Concentration der Salzsäure beherrscht wird [1]). Auch der Benzaldehyd liefert unter denselben Bedingungen 2 isomere Thiobenzaldehyde, den von Klinger zuerst dargestellten β-Thiobenzaldehyd (Schmp. 225°) und eine neue Modification, welche als γ-Thiobenzaldehyd (Schmelzpunkt 166—167°) bezeichnet worden ist [2]).

Durch die Ermittelung bestimmter Bedingungen, von welchen die Bildung des einen oder des anderen der polymeren Thioaldehyde abhängig ist, noch mehr aber durch den Nachweis, dass diese Körper bei der Oxydation Sulfone liefern, welche 3 »saure« Wasserstoffatome

---

[1]) Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2600 ff.

[2]) loc. cit.

enthalten, waren neue Hülfsmittel an die Hand gegeben, um die Natur der eigenartigen Isomerieverhältnisse, welche bei den Thioaldehyden beobachtet worden sind, genauer zu ermitteln. Ueber die nach dieser Richtung hin angezeigten Versuche, welche noch nicht abgeschlossen sind, wird später berichtet werden.

Inzwischen habe ich noch einen anderen Weg eingeschlagen, welcher dasselbe Ziel verfolgt. Bevor die Beziehungen der bisher beschriebenen Trithioaldehyde zu einander und die Ursache dieser Isomerie erörtert werden, war es von Wichtigkeit, zu ermitteln, ob aus dem einfachst zusammengesetzten Aldehyd, dem Formaldehyd, gleichfalls isomere Trithioderivate erhalten werden können.

Bis jetzt ist nur ein solches Product, der von A. W. Hofmann[1]) entdeckte Trithioformaldehyd, $C_3H_6S_3$, bekannt. Einen polymeren Thioformaldehyd, dessen Moleculargewicht unbekannt ist, erhielt Wohl[2]) bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Hexamethylenamin. Von diesem Körper wird in einer späteren Mittheilung weiter die Rede sein. Hofmann hat die Bereitung des erstgenannten Körpers aus Formaldehyd und Paraformaldehyd kennen gelehrt, seine Dampfdichte bestimmt und ermittelt, dass dieser Trithioformaldehyd identisch ist mit einem von Girard beschriebenen Körper[3]), welcher durch Reduction von Schwefelkohlenstoff mit Zink und Salzsäure gebildet wird und mit einer von Husemann[4]) aus Methylenjodid und Kaliumsulfid gewonnenen Substanz. Hofmann[5]) selbst zeigte weiter, dass der Trithioformaldehyd auch aus Senfölen und aus Rhodankalium bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff entsteht. Hofmann[6]) hat die auf so verschiedenen Wegen gebildeten Körper ($C_3H_6S_3$) mit einander verglichen und mit vollkommener Sicherheit die Identität aller dieser Producte bewiesen.

Unter diesen Umständen musste es von vornherein aussichtslos erscheinen, nach einem isomeren Trithioformaldehyd zu suchen. In der That zeigte es sich, dass aus Formaldehyd, unter den Bedingungen, bei welchen aus anderen Aldehyden je 2 isomere Thioaldehyde gebildet werden, immer nur ein und derselbe Trithioformaldehyd entsteht. Der Formaldehyd zeigt in dieser Hinsicht somit dasselbe Verhalten, wie das Aceton, aus welchem, wie früher gezeigt wurde[7]) nur ein Trithioaceton gewonnen werden kann.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 145, 357—361.
[2]) Diese Berichte XIX, 2345.
[3]) Jahresberichte für Chem. 1856, 294.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 126, 269.
[5]) Diese Berichte I, 176 und 179.
[6]) Diese Berichte II, 153.
[7]) Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2596.

Nach dem Gesagten würde es überflüssig sein, über die von mir angestellten Versuche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Formaldehyd weiter zu berichten, wenn dieselben nicht, nach einer anderen Richtung hin, zu wesentlich neuen Gesichtspunkten über die Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyde überhaupt geführt hätten.

Diese besteht beim Formaldehyd und den Aldehyden, welche bis jetzt geprüft wurden, darin, dass zunächst Schwefelwasserstoff und Aldehyd sich addiren zu einem Körper von der Zusammensetzung $R.CH<^{SH}_{OH}$, von welchem 2 oder mehr Molecüle unter Wasserabspaltung sich mit einander oder mit Aldehydmolekülen vereinigen.

Die Processe, welche hierbei in Betracht kommen, sind folgende:

1) $$CH_2<^{SH}_{OH} + ^{HS}_{HO}>CH_2 = ^{CH_2<^{SH}}_{CH_2<^{SH}}O + H_2O$$ [1])

2) $$2\left(CH_2<^{SH}_{OH}\right) = ^{CH_2<^{SH}}_{CH_2<^{OH}}S + H_2O$$

3) $$CH_2<^{SH}_{OH} + ^{OH}_{OH}>CH_2 = ^{CH_2<^{OH}}_{CH_2<^{OH}}S.$$

Diese Wasserabspaltungen können weiter bei den Producten der ersten Reactionen in derselben Art, wie bei der Bildung der Polyäthylenalkohole, sich fortsetzen, indem zugleich auch bei der weiteren Einwirkung des Schwefelwasserstoffs immer schwefelreichere Producte gebildet werden. Zuletzt können, wie Weidenbusch [2]) und Klinger [3]) beim Acetaldehyd gezeigt haben, sauerstofffreie Körper erhalten werden, welche bisher als Additionsproducte des Schwefelwasserstoffs zu einem polymeren Thioaldehyd angesehen worden sind.

Diese Producte haben aber in Wirklichkeit nichts mit den polymeren Thioaldehyden gemeinsam und sind von diesen in ihrem chemischen Verhalten durchaus verschieden. **Polymere Thioaldehyde werden bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde in wässerigen Lösungen, und bei Ausschluss von wasserentziehenden Stoffen, überhaupt nicht gebildet. Die Producte dieser Reaction sind immer mehr oder weniger complicirt zusammengesetzte Körper (meist**

---

[1]) Eine solche Wasserabspaltung ist auch bei den Additionsproducten von Brenztraubensäure und Mercaptanen beobachtet worden (vergl. E. Baumann, diese Berichte XVIII, 266).

[2]) Ann. Chem. Pharm. 66, 158.

[3]) Diese Berichte XI, 1023.

Gemenge), welche Schwefelwasserstoff-Reste enthalten und die Eigenschaften der Mercaptane zeigen.

Bezüglich des Trithioformaldehyds möchte ich zunächst einige unrichtige Angaben corrigiren, welche über diesen Körper in die Literatur übergegangen sind. In Beilstein's Handbuch der organischen Chemie [1]) heisst es: »Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Formaldehyd oder Trioxymethylen geleitet, giebt einen Niederschlag von Trithioformaldehyd, $C_3H_6S_3$«. Von diesem Körper wird weiter angegeben, dass er einen durchdringenden Geruch besitze. Beides ist nicht der Fall. Der Trithioformaldehyd ist in ganz reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen geruchlos, ebenso wie die beiden Klinger'schen Trithioacetaldehyde.

Allerdings erhält man diese Körper bei den meisten Darstellungen zunächst als stark riechende Substanzen und oft kann man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol und anderen Lösungsmitteln diese überaus leicht und schön krystallisirenden Stoffe von den anhaftenden stark riechenden Beimengungen überhaupt nicht ganz befreien.

Am leichtesten gelingt es, diese Verunreinigungen durch längeres Erhitzen der Präparate mit Natronlauge und etwas Bleiacetat zu beseitigen, wobei die unreinen Producte mehr oder weniger Schwefelblei abspalten. Die genannten reinen Trithioaldehyde besitzen diese Eigenschaft nicht und werden bei dieser Behandlung überhaupt nicht angegriffen [2]).

Die angeführte ungenaue Angabe über die Bildung des Trithioformaldehyds ist nicht durch die Mittheilung A. W. Hofmann's (loc. cit.) veranlasst worden, welcher die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine Lösung von Formaldehyd in folgender Weise beschreibt:

> »Lässt man die (mit Schwefelwasserstoff) gesättigte Lösung des Formaldehyds einige Stunden stehen, so mehrt sich die Trübung und es können sich selbst grössere Mengen dieses Körpers auf dem Boden des Gefässes ansammeln. Wird die Flüssigkeit alsdann mit ihrem halben Volum concentrirter Salzsäure versetzt, und zum Sieden erhitzt, so klärt sie sich und erstarrt beim Erkalten zu einer prachtvollen Masse blendend weisser verfilzter Nadeln (Schmelzpunkt 218°)«.

A. W. Hofmann hat also zunächst die Bildung einer Substanz beobachtet, welche erst beim Erhitzen mit Salzsäure den Trithioformaldehyd entstehen lässt, hat diesen Körper aber nicht weiter untersucht.

---

[1]) 2. Aufl. I, 747.

[2]) Von dem γ-Trithioacetylaldehyd bemerkt dagegen Marckwald (diese Berichte XIX, 1828), dass dieser Körper beim Erhitzen mit Natronlauge leicht Schwefel abspalte.

Zu den folgenden Versuchen wurde die von Meroklin und Lösekann in Hannover in den Handel gebrachte 40 procentige Lösung von Formaldehyd verwendet. Diese Lösung enthält keine merklichen Mengen von freier Säure.

Als 50 ccm dieser Formaldehydlösung 10 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt wurden, blieb die Flüssigkeit vollkommen klar, und bei 14 tägigem Stehen bei ca. 10—12° wurde kein Niederschlag in der Flüssigkeit gebildet. Wurde die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, und die ätherische Lösung verdunstet, so hinterblieb ein dickflüssiger Rückstand einer durchdringend knoblauchartig riechenden Substanz, welche nach einiger Zeit undeutlich krystallinisch erstarrte, und alsdann in Wasser nur unvollständig sich wieder löste. In Alkohol, Aether, Benzol war dieser Rückstand leicht löslich, besonders beim Erwärmen, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen wurde er in undeutlich krystallinischen Massen wieder abgeschieden. In Natronlauge ist er leicht und vollkommen löslich; beim Erwärmen mit Bleilösung wird Schwefelblei gebildet.

In der alkalischen Lösung wird durch Säuren eine reichliche Fällung der scheinbar unveränderten Substanz bewirkt. Die weingeistige oder wässerige Lösung der Substanz giebt mit Bleiacetat einen reichlichen intensiv gelb gefärbten Niederschlag, dessen Farbe bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, beim Erwärmen durch Bildung von Schwefelblei aber verändert wird. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, oder durch Uebergiessen mit alkoholischer Salzsäure, wird dieser Körper, wie A. W. Hofmann es beschrieben hat, in eine Krystallmasse von Trithioformaldehyd umgewandelt.

Da die geschilderte Substanz offenbar ein Gemenge darstellte, welches beim Trocknen im Vacuum an Gewicht beständig verlor, indem es eine widerlich riechende, leicht flüchtige Substanz abgab, neben welcher auch der Geruch von Formaldehyd auftrat, wurde dieselbe nicht analysirt.

Einen Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn man in eine Mischung von 1 Theil der Formaldehydlösung und 3 Theilen einer 4—5 procentigen Salzsäure Schwefelwasserstoff einleitet.

Auch hier bleibt die Flüssigkeit zunächst ganz klar; wird die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung aber erwärmt, oder lässt man sie mehrere Tage lang stehen, so scheidet sich ein voluminöser weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, welcher, in Wasser fast unlöslich, in seinem übrigen Verhalten aber ganz mit dem schon beschriebenen Körper übereinstimmte.

Diese Substanz konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Aether weiter gereinigt, und im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet werden; die so gereinigten Producte besassen noch immer einen durchdringend lauchartigen Geruch; beim Zerreiben

zwischen den Fingern verwandelten sich dieselben in harzige klebrige Massen. Die ein Mal aus Alkohol umkrystallisirten Producte schmolzen zwischen 80 und 90°; bei wiederholtem Krystallisiren aus Aether wurde der Schmelzpunkt auf 97 bis 103° erhöht. Das Verhalten der so gewonnenen Präparate zeigte, dass stets Gemenge von sehr ähnlich sich verhaltenden Stoffen vorlagen, welche bei jeder Behandlung sich noch weiter veränderten, wobei indessen, wie die Analysen zeigen, die Zusammensetzung nur wenig alterirt wird.

Die folgenden Analysen sind mit einem aus Alkohol umkrystallisirten Product A, welches zwischen 80 und 90° schmolz, und mit einem Präparate B, welches 3 Mal aus Aether krystallisirt war und zwischen 95 und 103° sich verflüssigte, angestellt.

I. 0.2631 g Substanz A gaben 0.2686 g Kohlensäure = 27.8 pCt. Kohlenstoff und 0.1265 g Wasser = 5.34 pCt. Wasserstoff.
II. 0.174 g Substanz A gaben 0.726 g Baryumsulfat = 57.29 pCt. Schwefel.
III. 0.212 g Substanz A gaben 0.880 g Baryumsulfat = 57.03 pCt. Schwefel.
IV. 0.2260 g Substanz B gaben 0.2349 g Kohlensäure = 28.34 pCt. Kohlenstoff und 0.1110 g Wasser = 5.45 pCt. Wasserstoff.
V. 0.2354 g Substanz B gaben 0.2424 g Kohlensäure = 28.08 pCt. Kohlenstoff und 0.1136 g Wasser = 5.36 pCt. Wasserstoff.

	Gefunden					
	für A			für B		
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	27.8	—	—	28.34	28.08	pCt.
H	5.34	—	—	5.45	5.36	»
S	—	57.29	57.03	—	—	»

Die Zusammensetzung der auf verschiedenen Wegen gereinigten Producte A und B ist somit, obwohl ihre Eigenschaften etwas differiren, kaum merklich verschieden.

Annähernd stimmen die Analysen für die Formel eines Körpers von der Zusammensetzung $C_3H_6S_3 + CH_2O$:

	Berechnet für $C_4H_8S_3O$		Gefunden im Mittel	
C_4	48	28.57	28.07	pCt.
H_8	8	4.76	5.38	»
S_3	96	57.14	57.16	»
O	16	9.52	8.45	»
	168	99.99	100.00	

Der vorliegende Körper steht wahrscheinlich in naher Beziehung zu einer Substanz, welche Renard beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure, der Elektrolyse unterworfene Lösung von Glycerin erhalten hat. Renard beschreibt seinen Körper als amorphe, wachsartige Substanz, welche unlöslich in Alkohol und in Aether ist,

bei 82° schmilzt und bei 180—185° siedet, und schreibt ihm die Formel $C_6H_{14}S_4O_3$ zu (Beilstein, 2. Aufl., I, 747).

Allein die analysirte Substanz ist keineswegs eine Additionsverbindung von Trithioformaldehyd und Formaldehyd, wofür schon der höhere Wasserstoffgehalt derselben spricht. Denn sie lässt sich durchaus nicht durch Zusammenbringen der beiden Körper bilden. Sie enthält überhaupt keinen Trithioformaldehyd, wie sich aus den ganz abweichenden Löslichkeitsverhältnissen beider Substanzen ergiebt.

Beide Körper sind ferner in folgenden Punkten von einander verschieden:

Die analysirte Substanz ist, wie angegeben, in Alkalien leicht löslich, sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Formaldehyd abgespalten. Bei der Destillation mit Wasserdampf gehen Schwefelwasserstoff und Formaldehyd über, wobei eine geringe Menge einer amorphen, weissen Substanz zurückbleibt. Die weingeistige Lösung entfärbt Jodlösung wie Mercaptan, wobei gut krystallisirende Sulfide gebildet werden; mit Bleisalzen und Kupferlösungen entstehen Metallverbindungen, welche den Mercaptiden ähnlich sind, beim Erhitzen mit Alkalien aber leicht Schwefelmetall abscheiden [1]). Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung entsteht kein Sulfon, sondern unter Bildung reichlicher Mengen von Schwefelsäure tritt tiefgehende Zersetzung ein.

Der Trithioformaldehyd zeigt im Gegensatze hierzu in jedem der angeführten Punkte ein ganz anderes Verhalten:

Der Trithioformaldehyd schmilzt bei 216° und verflüchtigt sich unzersetzt [2]), bei der Destillation mit Wasserdampf geht er langsam, aber unverändert in das Destillat über. Die weingeistige Lösung wird durch Jod nicht verändert. Mit Bleisalzen giebt er ungefärbte Verbindungen, in Alkalien ist er ganz unlöslich; beim Erhitzen mit Alkalien wird kein Schwefel abgespalten. Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung wird der Trithioformaldehyd fast ganz glatt zu Trimethylentrisulfon $C_3H_6S_3O_6$ oxydirt (vergleiche die folgende Abhandlung).

Aus der Zusammenstellung der Eigenschaften beider Körper ist ersichtlich, dass der erste wie ein Mercaptan sich verhält, während der zweite, wie bekannt, ein Sulfid darstellt.

Die Bildung des Trimethylensulfids aus der mercaptanähnlichen Substanz geschieht immer nur beim Erwärmen mit starker Salzsäure, oder bei Einwirkung anderer Wasser entziehender Mittel.

---

[1]) Eine krystallisirbare Quecksilberverbindung darzustellen, ist bis jetzt nicht geglückt.

[2]) A. W. Hofmann, loc. cit.

Eine Substanz, welche eine SH-Gruppe enthält, kann aber aus dem Formaldehyd nur gebildet werden, wenn die erste Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd in der Addition beider Körper zu dem Oxymethylmercaptan $CH_2<^{OH}_{SH}$ besteht. Aus diesem in Wasser leicht löslichen Körper werden durch Vereinigung mehrerer Moleküle mit einander oder mit Formaldehyd, unter Wasserabspaltung, die weiter beobachteten Producte gebildet.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der mit Schwefelwasserstoff gesättigten, säurefreien Lösung des Formaldehyds. Fügt man zu der klaren Flüssigkeit concentrirte Salzsäure, so erstarrt diese plötzlich zu einer festen Gallerte, welche fast ganz aus den mercaptanähnlichen Körpern besteht. Erwärmt man aber mit einer grösseren Menge concentrirter Salzsäure, oder fügt man zu der wässerigen Lösung einen Ueberschuss von alkoholischer Salzsäure, so werden nur die Krystalle des Trithioformaldehyds abgeschieden.

Die Bildung dieses Körpers findet beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine angesäuerte Lösung um so reichlicher statt, je concentrirter die Säure ist.

Zur Darstellung des Trithioformaldehyds verwendet man am besten eine Mischung von 1 Vol. Formaldehydlösung und 2—3 Vol. concentrirter Salzsäure, und sättigt diese mit Schwefelwasserstoff. Die Abscheidung des Trithioformaldehydes erfolgt hierbei schon nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde und wird durch gelindes Erwärmen, während der Schwefelwasserstoffeinwirkung, noch beschleunigt. Die Umwandlung des Formaldehyds in den Trithioformaldehyd erfolgt hierbei nahezu quantitativ, indem nur Spuren der lauchartig riechenden, mercaptanähnlichen, Körper gebildet werden, deren Menge aber doch genügt, um das Product mit dem früher bemerkten durchdringenden Geruch zu behaften. Beim Umkrystallisiren des Trithioformaldehyds aus Benzol werden die riechenden Stoffe in den letzten Benzolmutterlaugen angesammelt und können durch ihr Verhalten gegen Bleilösungen nachgewiesen werden.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf wässerige Lösungen von Acetaldehyd führt zu flüssigen Producten, deren Eigenschaften mit den aus dem Formaldehyd gebildeten mercaptanähnlichen Substanzen durchaus übereinstimmen. Das aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff gebildete Oel ist seit langer Zeit bekannt und wiederholt untersucht worden [1]).

---

[1]) Weidenbusch, Ann. Chem. Pharm. 66, 158; Pinner, diese Berichte IV, 258; Klinger, diese Berichte IX, 1893 und XI, 1024.

Dieses Oel ist zunächst sauerstoffhaltig, doch gelingt es, durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein sauerstofffreies Product zu erzielen, welchem nach Weidenbusch die Zusammensetzung $6(C_2H_4S) + H_2S$, nach Klinger ungefähr die Formel $8(C_2H_4S) + H_2S$ zukommt.

Die Bedingungen, unter welchen dieses Oel in Trithioaldehyde umgewandelt werden kann, hat schon Klinger eingehend beschrieben. Ich beschränke mich hier darauf, diejenigen Eigenschaften des Oeles zu verzeichnen, welche dasselbe als ein Gemenge von Mercaptanen und als das Analogon der aus dem Formaldehyd gewonnenen Producte erkennen lassen. In dem Oel ist keine Spur von Trithioaldehyden enthalten; die letzteren werden aus dem Oel immer erst durch Schwefelwasserstoff- bezw. durch Wasser-Abspaltung gebildet.

Schüttelt man einen Tropfen des Oeles mit Wasser und fügt Bleilösung hinzu, so entsteht ein rein gelber Niederschlag, der beim Erwärmen mit Natronlauge Schwefelblei abspaltet. Die gelbe Bleiverbindung ist etwas weniger beständig als die aus dem Formaldehyd in analoger Weise gebildete Substanz, deren Farbe beim Aufbewahren unter Wasser sich wochenlang unverändert erhält, während die Bleiverbindungen, welche aus den Schwefelungsproducten des Acetaldehyds gebildet werden, nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur schwarz werden.

In Natronlauge löst sich das Oel, indem die Flüssigkeit sich schwach erwärmt, fast völlig auf und wird durch Säuren wieder abgeschieden.

Eine weingeistige Jodlösung wird durch einige Tropfen des Oeles in der Kälte augenblicklich entfärbt.

Bei der Destillation mit Wasserdampf werden Schwefelwasserstoff und Aldehyd abgespalten, welche in der Vorlage zum Theil wieder zu dem Oele sich vereinigen.

Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung wird keine Spur von den Sulfonen [1]) gebildet, welche bei gleicher Behandlung der Trithioacetaldehyde leicht und in reichlicher Menge erhalten werden.

Die mercaptanähnliche Beschaffenheit des Oeles aus dem Acetaldehyd wird aber noch weiter bestätigt dadurch, dass Jodalkyle mit der alkalischen Lösung des Oeles leicht unter Bildung von Alkylderivaten reagiren, ferner dadurch, dass das Oel das den Mercaptanen eigenthümliche Verhalten gegen Aldehyde und Ketone [2]) besitzt, mit welchen es unter Wasseraustritt Condensationsproducte liefert.

Diese Producte stellen allerdings auch noch Gemenge dar. Bei der Oxydation dieser Substanzen entstehen aber Sulfone, welche durch

---

[1]) Vergl. Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2606.

[2]) Diese Berichte XVIII, 883 und XIX, 2803.

Krystallisation von einander getrennt werden können. Ueber diese Versuche soll später berichtet werden.

Für die Richtigkeit der entwickelten Ansicht über die aus Schwefelwasserstoff und Aldehyden gebildeten Verbindungen spricht endlich auch das Verhalten des von Marckwald[1]) entdeckten einfachen Thioacetaldehyds, $CH_3.CHS$. Dieser Körper verbindet sich mit Wasser leicht zu dem Oxyäthylmercaptan, $CH_3CH<^{SH}_{OH}$, welcher mit Bleilösung gelbe Niederschläge liefert und beim Stehen unter Wasserabspaltung in die öligen Producte sich verwandelt, welche Marckwald als polymere Thioaldehyde betrachtete. Ich habe das Verhalten der aus reinem Thioacetaldehyd gebildeten öligen Producte mit dem beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehydlösung gewonnenen Oele verglichen und in den Eigenschaften beider Körper eine beinahe völlige Uebereinstimmung gefunden, welche bei der Analyse wegen des wechselnden Schwefel- und Sauerstoffgehaltes, wie leicht erklärlich ist, nicht in gleichem Maasse zu Tage tritt.

Die leichte Veränderlichkeit des Thioacetaldehyds ist, wie Marckwald beobachtet hat, wesentlich durch die Gegenwart des Wassers bedingt. Befreit man den Thioaldehyd durch wiederholte Destillation so weit als möglich von Wasser, so lässt er sich in zugeschmolzenen Röhren als leicht bewegliche, gegen 40° siedende Flüssigkeit eine Zeit lang unverändert aufbewahren.

Freiburg i/Br. Universitäts-Laboratorium.

---

9. E. Baumann und R. Camps: Ueber Thioaldehyde.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Ueber die Oxydation des Trithioformaldehyds.

In der ersten Mittheilung wurde gezeigt, dass das α- und β-Trithioacetaldehyd mit Permanganat in saurer Lösung leicht zu einem durch seine grosse Beständigkeit ausgezeichneten Trisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$, oxydirt werden können. Noch bevor die Untersuchung dieser Körper, bei welcher besonders die dabei etwa zu Tage tretenden Isomerieverhältnisse zu berücksichtigen sind, abgeschlossen ist, erschien es von Wichtigkeit zu ermitteln, ob auch der Trithioformaldehyd zu einem Sulfon sich oxydiren lässt.

[1]) Diese Berichte XIX, 1826.

Der Versuch ergab, dass diese Oxydation mit grösster Leichtigkeit sich ausführen lässt und dass das Endproduct derselben ein Sulfon von sehr merkwürdigen Eigenschaften ist.

Obschon der Trithioformaldehyd ebenso wenig als die bei der Oxydation aus ihm gebildeten Producte in Wasser löslich sind, lässt sich die Oxydation am besten in der Art bewirken, dass man den mit verdünnter Schwefelsäure angeriebenen Thioaldehyd mit gesättigter Permanganatlösung zusammenbringt und schüttelt, so lange als letztere noch entfärbt wird, schliesslich wird mit überschüssigem Permanganat bei Wasserbadtemperatur weiter oxydirt. Das am Ende noch vorhandene Permanganat wird mit schwefliger Säure entfärbt, alsdann wird die Flüssigkeit mit verdünnter Natronlauge stark übersättigt, auf dem Wasserbade digerirt und abfiltrirt. Beim Ansäuern des Filtrates wird ein weisser in Wasser unlöslicher Körper gefällt, welcher je nach dem Verlaufe der Oxydation zum grösseren oder kleineren Theile aus Trimethylentrisulfon und unvollständig oxydirten Producten besteht.

Ersteres erhält man leicht rein dadurch, dass man den Niederschlag in verdünnter Sodalösung in der Wärme auflöst; beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren in gut ausgebildeten nadelförmigen Krystallen mit einer geringen Menge des Trisulfons die nicht völlig oxydirten Producte aus.

Aus der von diesen Krystallen abfiltrirten Lösung wird durch Säuren das Trisulfon als Krystallpulver gefällt, welches weiterer Reinigung nicht mehr bedarf.

Die Analyse ergab die für die Formel $C_3H_6S_3O_6$ gut stimmenden Werthe:

I. 0.3657 g Substanz gaben 0.2036 g Kohlensäure = 15.18 pCt. Kohlenstoff und 0.080 g Wasser = 2.43 pCt. Wasserstoff.
II. 0.4316 g Substanz gaben 0.2411 g Kohlensäure = 15.23 pCt. Kohlenstoff und 0.1000 g Wasser = 2.57 pCt. Wasserstoff.
III. 0.202 g Substanz gaben 0.608 g Baryumsulfat = 41.33 pCt. Schwefel.
IV. 0.217 g Substanz gaben 0.651 g Baryumsulfat = 41.19 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $C_3H_6S_3O_6$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_3	36	15.38	15.18	15.23	—	—	pCt.
H_6	6	2.56	2.43	2.57	—	—	»
S_3	96	41.03	—	—	41.33	41.19	»
O_6	96	41.03	—	—	—	—	»
	234	100.00					

Das Trimethylentrisulfon ist in Wasser, verdünnten Säuren, Weingeist, Aether, Chloroform, Eisessig gleich unlöslich.

Es löst sich aber leicht in kalter Natronlauge, in Ammoniak beim Erwärmen, und in Sodalösung, aus welcher es beim Erhitzen Kohlensäure austreibt.

Die Constitution des Trisulfons ist durch diejenige des Trithioformaldehyds gegeben und wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\begin{array}{c} CH_2 . SO_2 . CH_2 \\ SO_2 . CH_2 . SO_2 \end{array}$$

Das Trimethylentrisulfon ist durch dieselbe Beständigkeit ausgezeichnet, welche die aus dem Trithioketon und den Trithioaldehyden gebildeten Sulfone besitzen.

Concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure sind auch beim Erwärmen ohne Einwirkung, in letzterer Säure löst sich das Sulfon beim Erhitzen und wird beim Erkalten und nach Zusatz von Wasser wieder gefällt, erst bei der Siedetemperatur der concentrirten Schwefelsäure findet geringe Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure statt. Dieses Verhalten benutzt man mit Vortheil zur Prüfung des Sulfons auf seine Reinheit; sind demselben sauerstoffärmere Producte beigemengt, so färbt sich die concentrirte Schwefelsäure schon bei mässigem Erwärmen mit der Substanz schwarz, und gleichzeitig wird unter reichlicher Entwicklung von Schwefeldioxyd Schwefel abgeschieden.

Beim Erhitzen in der Röhre sublimirt ein Theil des Sulfons unzersetzt, während ein anderer Theil desselben unter Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt, bevor Schmelzung eintritt.

Durch die Stellung von 3 Methylengruppen zwischen je 2 Sulfonresten (SO_2) besitzen alle 6 Wasserstoffatome des Trisulfons saure Eigenschaften.

Diesem Umstande verdankt das Trimethylentrisulfon eine seltene Reactionsfähigkeit. Man kann in demselben alle 6 Wasserstoffatome oder nur einen Theil derselben durch Alkyle ersetzen, am leichtesten gelingt die Einführung von Methylgruppen.

Löst man Trimethylentrisulfon in einem grösseren Ueberschuss von 10procentiger Natronlauge, setzt ein gleiches Volum Alkohol zur Lösung und überschüssiges Jodmethyl, und lässt diese Mischung über Nacht stehen, so ist anderen Tages die Flüssigkeit erfüllt mit zollangen Nadeln einer in Wasser und Alkalien unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen Substanz, welche bei 302° schmilzt, und in jeder Hinsicht identisch ist mit dem Triacetontrisulfon, welches B. Jaffé und Baumann und Fromm [1]) bei der Oxydation des Trithioacetons erhielten, und welches ferner bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge auf das Trisulfon aus den Trithioaldehyden gebildet wird.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2598 und 2609.

Es sind somit bei dieser Reaction in der Kälte alle 6 Wasserstoffatome durch 6 Methylgruppen ersetzt worden, im Sinne folgender Gleichung:

$$C_3H_6S_3O_6 + 6CH_3J + 6NaOH = C_3S_3O_6(CH_3)_6 + 6NaJ + 6H_2O.$$

Die Reaction selbst verläuft quantitativ; unterstützt man sie durch Erwärmen, so erfolgt sie in wenigen Minuten.

Die Analyse bestätigte, dass ein Eintritt von 6 Methylgruppen in das Trimethylentrisulfon erfolgt war:

0.2124 g der bei 302° schmelzenden Substanz gaben 0.2642 g Kohlensäure = 33.92 pCt. Kohlenstoff und 0.1090 g Wasser = 5.69 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für Triacetontrisulfon $C_9H_{18}S_3O_6$	Gefunden
C	33.96	33.92 pCt.
H	5.66	5.69 »

Wird eine geringere Menge von Alkali oder unzureichend Jodalkyl angewendet, so wird nur ein Theil der Wasserstoffatome ersetzt. Dabei entstehen natürlich immer Gemenge mehrerer Substanzen, welche ihrerseits wieder in Alkali löslich sind; die noch übrigen Wasserstoffatome können dann durch das schon eingeführte oder durch ein anderes Alkyl weiter ersetzt werden.

Eine unvollständige Methylirung wurde beispielsweise erzielt, als ca. 1 g Trimethylentrisulfon in 10 ccm 5procentiger Natronlauge gelöst und mit dem gleichen Volum einer weingeistigen Lösung von Methyljodid einige Minuten lang erwärmt wurde. Die anfangs klare Lösung erstarrte zu einem Krystallbrei glänzender Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel eines Dimethylsubstitutionsproductes ziemlich nahe kam. Dieser Körper bräunte sich beim Erhitzen über 300° und schmolz unter Zersetzung zwischen 330 und 340°.

0.1857 g dieser Substanz gaben 0.1618 g Kohlensäure = 23.76 pCt. Kohlenstoff und 0.0696 g Wasser = 4.16 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_3H_4(CH_3)^2S_3O_6$	Gefunden
C	22.9	23.76 pCt.
H	3.82	4.16 »

Jedenfalls lag hier ein Gemenge von mindestens 2 Substanzen vor, welches aber bei weiterer Einwirkung von Natronlauge und Methyljodid wieder das Endproduct dieser Einwirkung, das Triacetontrisulfon, lieferte.

Neben dem Trimethylentrisulfon entstehen bei der Oxydation sauerstoffärmere Producte, welche in Natronlauge und in Sodalösung schwerer als das Trisulfon sich lösen und beim Erkalten wieder auskrystallisiren, während reines Trisulfon in Lösung bleibt.

Bei der Reinigung des Rohproductes in der früher angegebenen Weise durch Lösen desselben in heisser Sodalösung krystallisirte beim

Erkalten in farblosen Nadeln eine Substanz, deren Analyse zu der Formel $C_3H_6S_3O_5$ passende Werthe lieferte.

I. 0.2965 g Substanz gaben 0.1785 g Kohlensäure = 16.41 pCt. Kohlenstoff und 0.0750 g Wasser = 2.81 pCt. Wasserstoff.

II. 0.193 g Substanz gaben 0.6245 g Baryumsulfat = 44.43 pCt. Schwefel.

III. 0.1730 g Substanz gaben 0.5570 g Baryumsulfat = 44.2 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $C_3H_6S_3O_5$		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C_3	36	16.51	16.41	—	—	pCt.
H_6	6	2.75	2.81	—	—	»
S_3	96	44.04	—	44.43	44.2	»
O_5	80	36.70	—	—	—	»
	218	100.00				

Ein analog zusammengesetztes Oxydationsproduct, $C_9H_{18}S_3O_5$, wurde früher aus dem Trithioaceton gewonnen[1]); bei genauerer Prüfung erwies sich aber der aus dem Trithioaceton erhaltene Körper als ein Gemenge des Disulfons, $C_9H_{18}S_3O_4$, und des Trisulfons, $C_9H_{18}S_3O_6$. Dasselbe Verhalten zeigt der aus dem Trithioformaldehyd gebildete Körper: durch wiederholte Behandlung mit Sodalösung gelang es, noch reines Trisulfon aus demselben abzuscheiden. Auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wurde das Trisulfon aus der Substanz $C_3H_6S_3O_5$ gewonnen, während die sauerstoffärmere Verbindung unter Schwefelabscheidung dabei zerstört wurde.

Es wird von Interesse sein, das aus dem Trithioformaldehyd gebildete Disulfon genauer zu untersuchen. Dieser Körper, welchem die Formel:

$$\begin{matrix} CH_2 \,.\, S\text{——}CH_2 \\ SO_2 \,.\, CH_2 \,.\, SO_2 \end{matrix}$$

zukommt, enthält nur 2 saure Wasserstoffatome und bildet das Ausgangsmaterial für die Gewinnung zahlreicher Abkömmlinge, welche bei der weiteren Oxydation Trisulfone von einer im Voraus zu bestimmenden Constitution liefern werden, in welchem weitere 4 Wasserstoffatome leicht ersetzbar sind.

Wir beabsichtigen die Untersuchung der ringförmig gebundenen Trisulfone auch nach anderen Richtungen hin weiter zu führen.

Freiburg i. Br. Universitäts-Laboratorium.

[1]) Baumann und Fromm, loc. cit.

10. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine Darstellungsmethode der Benzallävulinsäure und ihres Dibromids.

(Eingegangen am 15. Januar.)

Bei der Prüfung verschiedener Substanzen auf die Fähigkeit, durch wässeriges Natronhydrat in Condensation zu treten, beobachtete ich, dass diese Fähigkeit der Lävulinsäure in hohem Grade zukommt.

Die Vereinigung des Benzaldehydes mit Lävulinsäure geht bereits in der Kälte vor sich und zwar schon durch ganz verdünnte Natronhydratlösung, doch bildet sich dabei eine ziemliche Menge schmieriger Producte, die wohl auch Benzallävulinsäure enthalten, aus denen dieselbe aber nur mit Schwierigkeit in annehmbarer Form zu isoliren ist.

Die Menge der gebildeten Schmieren scheint abzuhängen von der Zeit, die die Agentien auf einander wirken.

Bringt man zu 5.8 g (= 1 Mol.-Gew.) Lävulinsäure und 4 g (= 2 Mol.-Gew.) Natronlauge, in der zwanzigfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, 5.3 g (= 1 Mol.-Gew.) Benzaldehyd und schüttelt heftig um, so verschwindet nach und nach das Bittermandelöl immer mehr, so dass man nach einer halben Stunde durch ein nasses Filter filtriren kann und auf diese Weise ein nur mehr schwach getrübtes Filtrat erhält. Beim Versetzen mit Mineralsäuren tritt Fällung ein, anfangs ölig, beim Abkühlen oder beim Reiben mit dem Glasstab bald erstarrend. Das feste Product abgesaugt, riecht noch nach Bittermandelöl und hat durch dasselbe etwas weiche Consistenz, kann jedoch leicht auf porösem Thon davon befreit werden. Der Körper lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren, hat rein einen Schmelzpunkt zwischen 124 und 125° und giebt bei der Analyse Zahlen, die auf Benzallävulinsäure stimmen.

Die Ausbeute an festem Rohproduct ist bei diesem Verfahren in der Kälte meist etwas über 3 g.

Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn man genau nach der folgenden Vorschrift arbeitet.

11.6 g Lävulinsäure werden in 200 ccm Wasser gelöst, dazu eine Lösung von 8 g Natronlauge in 160 ccm Wasser gegeben und das Ganze in einem Kolben mit 10.2 g Benzaldehyd und 100 ccm Alkohol zusammengebracht. Erhitzt man dieses Gemisch unter häufigem Umschütteln auf dem kochenden Wasserbade, so tritt nach etwa zehn Minuten vollkommen klare Lösung ein. Nimmt man jetzt eine Probe heraus und kühlt dieselbe rasch ab, so findet man noch Abscheidung von ziemlich viel Bittermandelöl. Nach weiteren zehn Minuten ist die Lösung hellgelb gefärbt, und eine herausgenommene Probe trübt sich

bei raschem Abkühlen nur mehr ganz schwach und giebt auf Zusatz von Salzsäure erst ölige, durch Reiben rasch krystallinisch werdende Ausscheidung. Man kühlt nun die ganze Lösung rasch ab, versetzt mit der nöthigen Menge Salzsäure und giebt dann die bereits fest gewordene Probe hinzu. Sofort tritt allgemein Krystallisation ein. Die Ausscheidung auf dem Boden ist etwas gelblich gefärbt, während das darüber befindliche Product aus rein weissen Blättchen besteht. Man saugt ab und befreit auf Thontellern von Oel und Wasser. Die Ausbeute an lufttrockenem Rohproduct, abgesehen von dem, was sich noch aus dem Filtrat durch Eindampfen gewinnen lässt, beträgt aus 11.6 g Lävulinsäure zwischen 9 und 11 g Benzallävulinsäure. Die Krystallform der Säure erscheint je nach der Art der Ausscheidung verschieden, entweder quadratische Blättchen oder Nadeln. So erhielt ich aus Alkohol eine Ausscheidung in Blättchen, wenn ich die Ausscheidung, die in centrisch gruppirten Nadeln angefangen hatte, durch Schütteln beschleunigte. Als ich aber nochmals löste und langsam erkalten liess, krystallisirte alles in Nadeln.

Erhitzt man das obige Gemisch länger als zwanzig Minuten, oder lässt man in der Kälte die Agentien mehrere Stunden auf einander wirken, so erstarrt die Säure nicht vollständig, und es bilden sich unangenehme Schmieren nebenher. Ebenso ist es nicht vortheilhaft, grössere Mengen als 11.6 g Lävulinsäure auf einmal zu verarbeiten, da das ausgeschiedene Product dann mehr Oel enthält.

Dass die Ausbeute 50 pCt. der Theorie nicht übersteigt, ist wohl deshalb nicht zu verwundern, da Natronhydrat bei höherer Temperatur die fertig gebildete Benzallävulinsäure in ihre Componenten Benzaldehyd und Lävulinsäure spaltet.

H. Erdmann hat bereits diese Berichte XVIII, 3441 und kürzlich in Liebig's Annal. 254, 182 eine Methode der Darstellung der Benzallävulinsäure beschrieben. Die Methode besteht darin, dass er die berechneten Mengen von Lävulinsäure und Benzaldehyd mit geschmolzenem Natriumacetat 3—6 Stunden auf freier Flamme erhitzt, durch Wasserdampfdestillation von Benzaldehyd und Essigsäure befreit, nach der Destillation mit Wasser stark verdünnt, durch Filtration von dem ausgeschiedenen Harz trennt und schliesslich mit Salzsäure fällt. Er erhält dabei an direct ausgeschiedener Säure 50 g aus 232 g Lävulinsäure, das ist aus 11.6 g 2.5 g, gegen die Ausbeute bei der Condensation mit Natronhydrat: aus 11.6 g 9—11 g.

Die Benzallävulinsäure hat, wie Erdmann mitgetheilt, die charakteristische Eigenschaft, sich mit prachtvoll rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure zu lösen. Hierzu möchte ich erwähnen, dass ein Gemisch von Benzaldehyd und Lävulinsäure, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, sich stark erwärmt und eine ebenso roth ge-

färbte Lösung liefert wie die Benzallävulinsäure. Lässt man berechnete Mengen beider Substanzen bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure aufeinander wirken und giesst dann in Wasser, so erstarrt die Masse in demselben zu einem gelben aber nicht klebrigen Harz.

In welcher Beziehung dieser Körper zur Benzallävulinsäure steht, müssen weitere Versuche lehren.

Auch die Bernsteinsäure giebt mit Benzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure, besonders bei gelindem Erwärmen, eine rothe Lösung.

Ueber das Dibromid der Benzallävulinsäure.

H. Erdmann giebt Seite 195 der citirten Abhandlung in den Annalen an, dass die Benzallävulinsäure in Chloroform-Lösung nur langsam Brom addirt. Es ist ihm auf diese Weise nicht gelungen, das Bromadditionsproduct zu fassen. Sehr leicht gelangt man zu demselben, wenn man zu der Lösung der Säure in wenig Eisessig die berechnete Menge Brom, gleichfalls in Eisessig gelöst, giebt. Die Mischung erwärmt sich schwach; nach Verlauf von wenigen Minuten ist alles Brom verbraucht und beim Erkalten krystallisirt die neue Säure in schönen weissen Prismen aus. Die Säure bräunt sich bereits vor 150° und schmilzt bei 153° unter Zersetzung. Sie hat laut Analyse die Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_3Br_2$. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Blaugrün umschlägt.

Die Fähigkeit der Lävulinsäure, durch wässriges oder alkoholisches Natronhydrat mit Benzaldehyd zusammen zu treten, entspricht vollkommen den Beobachtungen Claisen's bei dem Aceton. Und wie das Aceton mit *o*-Nitrobenzaldehyd Indigo liefert, so auch die Lävulinsäure. Allerdings bleibt die Menge des Indigos bei der Anwendung von Lävulinsäure hinter der Menge desselben bei der Anwendung von Aceton zurück.

Darmstadt. Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

11. G. Schultz: Ueber α-Naphtylamin-ε-disulfosäure.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Im letzten Heft [1]) dieser Berichte giebt A. Bernthsen an, dass zur Herstellung der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure [2]) bis jetzt drei Verfahren existiren, welche in dem D. R.-P. 45776 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, der Patentanmeldung E 2318 von Ewer und Pick und der Patentanmeldung B 9514 der Badischen Anilin- und Sodafabrik angegeben sind. Diese Auffassung ist eine irrthümliche, weil sowohl in dem genannten Patent, als auch in den aufgeführten Anmeldungen die α-Naphtylamin-ε-disulfosäure nach demselben Verfahren, nämlich durch Nitriren der α-β-Naphtalindisulfosäure und Reduction der dabei entstehenden α-Nitro-α-β-naphtalindisulfosäure erhalten wird.

Die Anmeldung B 9514 unterscheidet sich in Bezug auf die Herstellung der ε-Säure in nichts von dem Verfahren der Patentanmeldung E 2318, da in beiden von der einheitlichen α-β-Naphtalindisulfosäure ausgegangen wird. Ein Unterschied zwischen dem Patent 45776 und der Anmeldung E 2318 findet nur insofern statt, als nach dem ersteren ein Gemenge von α-α-Naphtalindisulfosäure und α-β-Naphtalindisulfosäure derselben Reaction unterworfen wird, was von keinem Belang ist, da hierbei die durchaus nicht werthlose α-Naphtylamin-δ-disulfosäure daneben gewonnen wird.

Was die Ausbeuten an ε- und δ-Säure nach dem Patent 45776 anbetrifft, so entstehen beide Säuren fast zu gleichen Theilen und sind ohne Schwierigkeit von einander zu trennen.

Uebrigens will ich nicht unerwähnt lassen, dass nach dem obigen Verfahren aus der α-β-Naphtalindisulfosäure neben der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure noch andere Naphtylaminsulfosäuren entstehen, namentlich eine isomere Säure erhalten wird, welche ich als β-Naphtylamindisulfosäure erkannt habe. Dieselbe tritt ihrer Bildungsweise gemäss nicht allein auf, wenn man nach dem Patent 45776, sondern auch nach der Patentanmeldung E 2318 arbeitet und scheint von Ewer, Pick und Bernthsen übersehen worden zu sein. Ueber diese Verbindung werde ich nähere Mittheilung machen, sobald meine Arbeiten darüber abgeschlossen sind.

Berlin, den 16. Januar 1890.

Laboratorium der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3327.

[2]) Diese Säure wurde in dem Laboratorium der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation von M. Andresen zuerst dargestellt.

12. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber das Cumaron im Steinkohlentheer.

(Vorgetragen von G. Kraemer.)

In Verfolg der von Böttcher und Kraemer begonnenen Untersuchung über den Charakter der Kohlenwasserstoffdestillate des Steinkohlentheers (des Braunkohlentheers und Erdöls) haben sich in den neutralen Destillaten desselben, neben geringen Mengen einer stickstoffhaltigen Verbindung, ansehnliche Mengen eines Körpers gefunden, dessen Anwesenheit in dem Theeröl bis jetzt noch unbekannt war. Es ist dies das Cumaron, der zuerst von R. Fittig und Ebert als Spaltungsproduct der Cumarilsäure erhaltene eigenthümliche Stoff, der später auch von Rössing synthetisch aus der Aldehydophenoxyessigsäure gewonnen wurde und den Hantzsch, welcher Forscher auf ähnlichem Wege aus dem Phenoxylacetessigäther die Methylcumarone dargestellt hat, sehr richtig der Klasse der Furfurane eingereiht hat.

Man erhält das Cumaron aus den gut fractionirten zwischen 168 und 175° siedenden Antheilen der leichten Theeröle, nachdem dieselben durch nach einander erfolgendes Ausziehen mit Aetzkalien und Mineralsäuren von ihren ständigen Begleitern, den Phenolen und Pyridinbasen, befreit sind.

In 1 Kilo des so vorbereiteten stark abgekühlten Theeröls trägt man etwa 450 g Brom langsam ein unter stetem Umschütteln, sowie Vermeiden einer Steigerung der Temperatur über 0°. Das Oel färbt sich anfangs intensiv roth, später rothbraun und scheidet unter mässiger Entwickelung von Bromwasserstoff einen gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag aus, der sogleich durch Filtriren über Glaswolle von der Flüssigkeit abgeschieden wird. Nach 24stündiger Ruhe bei einer Temperatur von −5 bis −10° erhält man dann noch circa 80 g grosser prismatischer Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform, in welchem sie sich leicht lösen, sogleich rein sind. Diese Krystalle (auch der erst erhaltene krystallinische Niederschlag) sind das Dibromid des Cumarons von der Formel $C_8H_6Br_2O$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	34.25	33.98	34.12
Wasserstoff	2.20	2.32	2.26
Brom	56.12	56.97	56.55

Der Schmelzpunkt desselben wurde bei 88—89° gefunden.

Die erhaltenen Zahlen lassen an Genauigkeit zu wünschen übrig, namentlich die der Brombestimmung, doch liegt dies an der Unbeständigkeit des Körpers, der stetig etwas Bromwasserstoff verliert. Aller Zweifel an der Richtigkeit der angenommenen Zusammensetzung schwindet, sobald man aus demselben durch Abspalten von 1 Mol.

Bromwasserstoffsäure das Monobromcumaron dargestellt hat. Zu diesem Ende erwärmt man das Dibromid längere Zeit mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler und leitet dann in das Reactionsgemisch Wasserdampf; es gehen ölige Tropfen über, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren. Nach dem Umkrystallisiren derselben aus verdünntem Alkohol erhält man dem Kalisalpeter ähnliche Prismen, welche bei 39° schmelzen und bei der Analyse gut stimmende Zahlen gaben.

	Gefunden		Berechnet für C_8H_5BrO
Kohlenstoff	48.35	48.95	48.73 pCt.
Wasserstoff	2.73	2.70	2.54 »
Brom	40.59	40.43	40.61 »

Bei zwei Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult erhielt man nach dem Auflösen von 1.625 g Substanz in 100 g Eisessig eine Depression von 0.370°.

Nach dem Auflösen von 0.158 g Substanz in 100 g Eisessig eine solche von 0.448°.

Hieraus berechnet sich für T = 39 das Moleculargewicht zu 171 bezw. 188 gegen 197 der Theorie.

Das Monobromcumaron siedet bei 219—220° unzersetzt über und ist in Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich, dagegen in den meisten übrigen Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol u. a. m. leicht löslich.

Lässt man auf eine Lösung der Substanz in verdünntem Alkohol (70 pCt.) Natriumamalgam einwirken, so wird, wenn auch langsam, das Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht. Man kocht so lange, bis eine herausgenommene Probe beim Abblasen mit Wasserdampf kein bromhaltiges Destillat mehr giebt. Das auf diese Weise gewonnene Oel siedet sogleich zwischen 169 und 172° und zeigt bei erneuter Destillation den richtigen Siedepunkt 170—171° bei 758 mm Barom. (uncorrigirt).

Das spec. Gewicht des Oels wurde bei 150° zu 1.090 und 1.088 gefunden. Mit concentrirter Schwefelsäure wird der Körper sogleich verharzt, wobei die Schwefelsäure sich dunkel braunroth färbt. Bei der Analyse wurden der Zusammensetzung C_8H_6O entsprechende Zahlen erhalten.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	81.42	81.36 pCt.
Wasseratoff	5.50	5.08 »

Eine Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer ergab für 0.607 g Substanz V = 13.2 ccm, t = 23°, B = 750, h = 435 mm Wasser, woraus sich das Moleculargewicht 118.4 berechnet gegen 118 der Theorie.

Die vorstehend beschriebenen Eigenschaften der beiden Bromverbindungen und des Cumarons selbst stimmen im Wesentlichen mit den darüber von Fittig gemachten Angaben überein.

	Dieser fand für		Wir beobachteten
Cumaron	Siedepkt.	168.5—169.5	170—171°
Cumarondibromid .	Schmpkt.	86°	88—89°
Monobromcumaron .	»	36°	39°

Die kleinen Abweichungen schreiben wir dem Umstand zu, dass Fittig allem Anschein nach nur wenige Gramme in Händen hatte, wir dagegen über grosse Mengen, von Cumaron z. B. über viele Kilo, verfügten, die naturgemäss sicherere Zahlen ermitteln lassen.

Ausser diesen schon bekannten Bromverbindungen haben wir noch die entsprechenden Chlorverbindungen dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von Cumaron und trocknem Aether, solange davon noch aufgenommen wird. Lässt man sodann den Aether abdunsten, so hinterbleibt das Cumarondichlorid als ein gelbliches Oel, das bei 245—248° unter geringer Zersetzung siedet, auch mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen ist, dies jedoch nicht ohne Abspaltung von geringen Mengen Chlorwasserstoffsäure.

Bei Behandlung des Cumarondichlorids mit alkoholischem Kali in ähnlicher Weise, wie dies für die Bromverbindung beschrieben ist, spaltet sich unter geringer Verharzung 1 Molekül Salzsäure ab, und man erhält durch Einleiten von Wasserdampf das Monochlorcumaron zunächst als Oel, das aber bald zu festen Massen erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es glasglänzende Prismen, die bei 74—75° schmelzen und bei 215—217° ohne Zersetzung sieden.

Eine Chlorbestimmung ergab aus 0.1770 g Substanz 0.1705 g Chlorsilber entsprechend 23.83 pCt. Chlor gegen 23.28 pCt. der Theorie.

Mit Jod verbindet sich Cumaron bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Beim Erhitzen damit tritt unter völliger Verharzung eine heftige Reaction ein.

Wir haben das Cumaron noch zu einer Reihe von Versuchen benutzt, die sämmtlich ohne Erfolg verlaufen sind.

So blieb dasselbe nach stundenlangem Kochen mit wässriger und alkoholischer Kalilauge ganz unangegriffen, und selbst auf schmelzendes Kali getröpfelt, destillirte es bis auf ganz kleine Mengen, welche verkohlten, unverändert über.

Ebenso indifferent zeigte es sich gegen Kaliumcyanid und Salzsäure, wässriges Ammoniak und Chlorzinkammoniak bei niederen Temperaturen, sowie im Einschlussrohr bei 300°.

Nur oxydirende Substanzen, so Chlorkalk und Kaliumpermanganatlösung greifen Cumaron heftig an, letzteres unter Bildung von geringen Mengen Harz und Kohlensäure.

Aehnlich wenig reactionslustig zeigte sich das Cumarondibromid, von seiner Neigung abgesehen, 1 Molekül Bromwasserstoff abzugeben, und das Monobromcumaron, doch sind diesbezüglich noch weitere Versuche in Aussicht genommen.

Das Cumaron erweist sich hiernach als ein äusserst beständiger Körper; noch mehr spricht die Thatsache dafür, dass selbst ein Vergasungsversuch erfolglos blieb. Von 100 g, durch ein dunkelroth glühendes Rohr geleitet, konnten 94 g unverändert wieder erhalten werden. Bis auf geringe Mengen Gas und etwas Kohle waren Zersetzungsproducte nicht wahrzunehmen.

Eine schwache Seite lässt sich dem Cumaron dennoch abgewinnen. Starke Mineralsäuren, zumal concentrirte Schwefelsäure, wandeln das Cumaron unter starker Färbung in ein Harz um, das nach seiner Zusammensetzung ein polymeres Cumaron vorstellt und deshalb wohl passend Paracumaron genannt werden kann.

Aus 0.1728 g des Harzes wurden erhalten 0.516 g Kohlensäure und 0.091 Wasser.

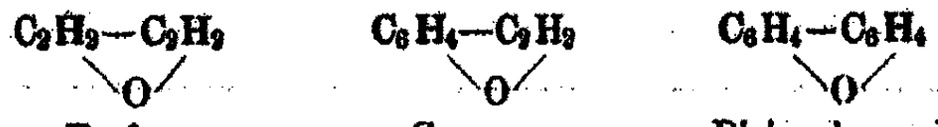
	Gefunden	Berechnet
C	81.40	81.36 pCt.
H	5.85	5.08 »

Das Paracumaron ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform etc., schwerer dagegen in Alkohol und giebt damit Auflösungen, die zum Anstrich von Holz und Metallflächen dienen können und wegen der Widerstandsfähigkeit des Ueberzuges gegen Säuren und Alkalien gewisse Vorzüge vor einer Reihe von Harzauflösungen und Lacken haben. Wie gross der technische Werth dieser Auflösungen ist, soll noch durch Versuche ermittelt werden.

Das Cumaron scheint noch eine zweite polymere Verbindung zu bilden, die man neben der ersten besonders dann erhält, wenn grössere Mengen Schwefelsäure in Anwendung kommen. Diese ist anfangs weich und schmierig, erhärtet aber bald zu einem spröden und unschmelzbaren Körper, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ob derselbe genau der Zusammensetzung des Cumarons entspricht, bleibt noch zu ermitteln. Erwärmt man diese unlösliche Modification, oder auch das Paracumaron direct mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sich die Körper auf unter ganz schwacher Entbindung von schwefliger Säure, ohne dass sie auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden, Beweis für die Bildung von Sulfonsäuren. Leider gelang es bis jetzt noch nicht, fassbare Salze daraus zu gewinnen, da sie, soweit untersucht, sich sämmtlich als unkrystallinisch erwiesen und ihre Lösungen zu seifenartigen Schmieren eintrockneten.

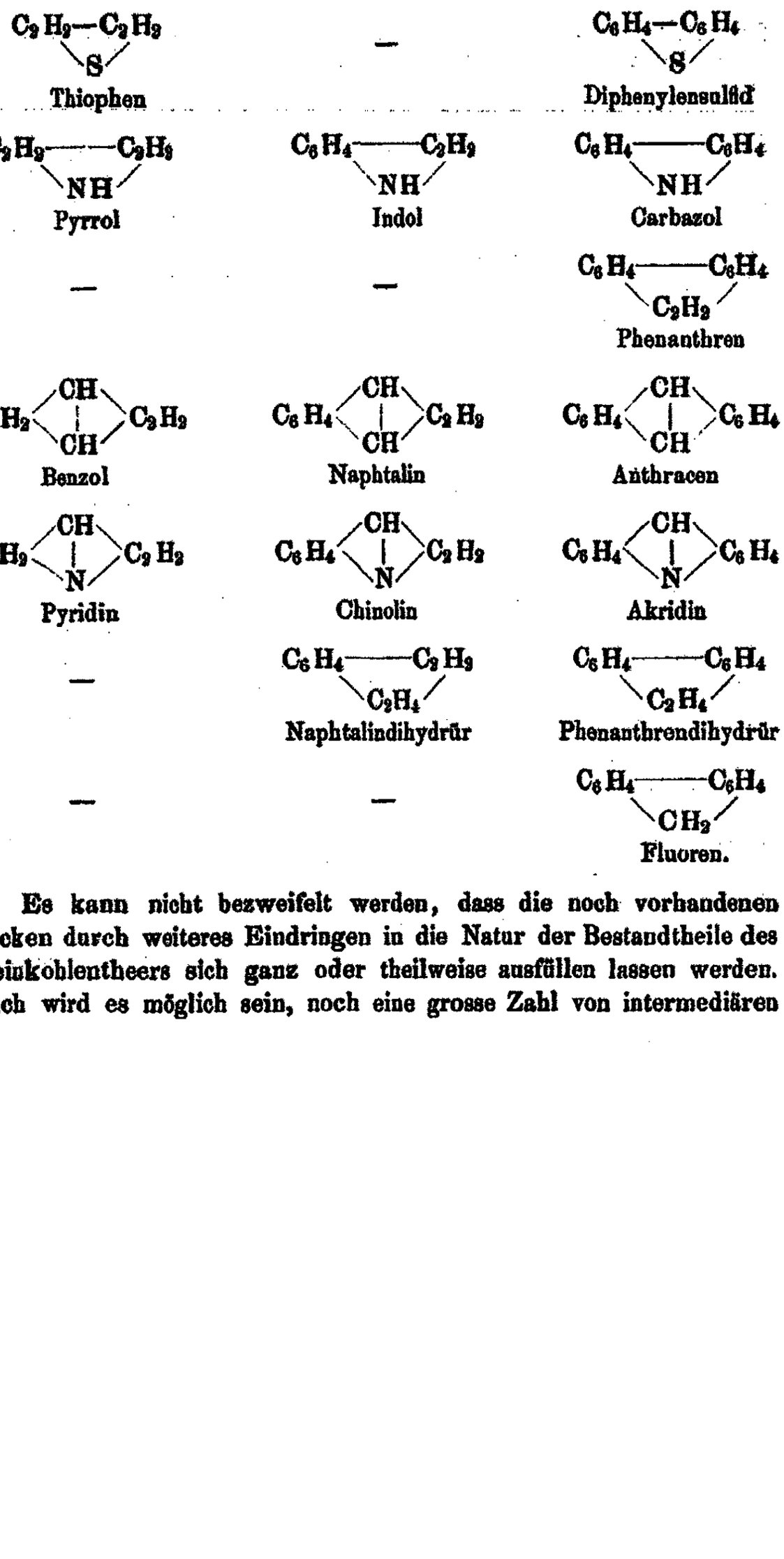
Mit Auffindung des Cumarons in dem Steinkohlentheer erfährt die Reihe der ringförmigen Verbindungen, wie sie durch Austausch

von Sauerstoff gegen die durch Kondensation aus gesättigteren Verbindungen entstandenen Acetylengruppen gebildet werden, eine werthvolle Ergänzung. Als derartige Producte der trockenen Destillation kennen wir jetzt:



Furfuran (im Holztheer) — Cumaron — Diphenylenoxyd (im Stuppfett enthalten).

Diesen drei Typen lassen sich nun eine grosse Anzahl ähnlich constituirter Körper unterordnen, die fast sämmtlich als Bestandtheile des Steinkohlentheers nachgewiesen sind. Hier mögen genannt sein:



Es kann nicht bezweifelt werden, dass die noch vorhandenen Lücken durch weiteres Eindringen in die Natur der Bestandtheile des Steinkohlentheers sich ganz oder theilweise ausfüllen lassen werden. Auch wird es möglich sein, noch eine grosse Zahl von intermediären

Verbindungen aufzufinden, wie sie z. B. durch das Acenaphten $C_6H_4<\begin{matrix}C_4H_2\\C_2H_4\end{matrix}$ repräsentirt sind, sowie von noch höher molecularen Verbindungen, die sich dem Typus des Chrysens $C_{10}H_6<\begin{matrix}C_6H_4\\C_2H_2\end{matrix}$ anreihen, sobald nur gelingt, bessere Trennungsmethoden, als die der fractionirten Destillation auszuarbeiten, auf welche man bis jetzt fast ausschliesslich angewiesen ist. Rechnet man zu diesen typischen Verbindungen noch ihre Homologen hinzu, von denen ja zahlreiche Repräsentanten schon aus dem Steinkohlentheer erhalten sind, so übersieht man, welcher Arbeit es noch bedarf, um dieses verwirrende Gemisch von Körpern auseinander zu legen.

Neben dem Cumaron finden sich noch verwandte Substanzen in den niedriger und höher siedenden Fraktionen der Steinkohlentheeröle, die wir zur Zeit abzuscheiden bemüht sind. Die Aufgabe ist nicht ganz so einfach, wie sie sich schliesslich bei dem Cumaron durch Auffindung eines Reagenz, das mit demselben eine schwerlösliche Verbindung eingeht, gestaltet hat. Wir haben aber schon jetzt alle Ursache, an den Erfolg zu glauben, und zumal noch einen um etwa 10° höher siedenden, dem Cumaron verwandten Körper in den Händen, über den wir der Gesellschaft nächstens berichten werden. Die Gegenwart des Cumarons und verwandter Körper ist die Ursache der eigenthümlichen Färbungen, welche man beobachtet, wenn das Schwerbenzol, oder wie die Engländer sagen, die *Solvent Naphta* mit Schwefelsäure behandelt wird, da das Cumaron mit den meisten Bestandtheilen desselben, so z. B. Naphtalin (auch mit Phenol) auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure diese Färbung hervorruft.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass der stickstoffhaltige Körper, der sich in dem von Phenolen und Basen befreiten Theeröl noch neben Cumaron gefunden hat, nichts anderes als Benzonitril ist. Auf dessen Anwesenheit ist wohl zweifellos die Auffindung von Benzoësäure in dem Theeröl bezw. den Phenolrückständen zurückzuführen, welche K. E. Schultze vor einigen Jahren gelang. Freie Benzoësäure kommt, soweit unsere Erfahrungen reichen, in dem Steinkohlentheer nicht vor, und es ist dies auch nicht wahrscheinlich, da sie sich mit dem in den Destillationsproducten der Steinkohle stets gegenwärtigen Ammoniak bei der hohen Temperatur in Benzonitril umsetzen müsste.

Erkner, im Januar 1890.

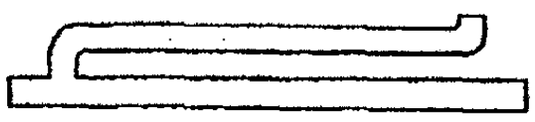
13. G. Kraemer und A. Spilker: Synthese des Chrysens und verwandter Kohlenwasserstoffe.

(Vorgetragen von Hrn. G. Kraemer.)

Vor ein paar Jahren ist bei den Ueberhitzungsversuchen, die mit gewissen höher siedenden Fractionen des Schwerbenzols in dem hiesigen Laboratorium ausgeführt sind, von Hrn. Dr. Klotz das Auftreten verhältnissmässig grosser Mengen Chrysens beobachtet worden. Dieser Fund war sehr erfreulich, da das Chrysen immerhin zu den schwierig erhältlichen Körpern gehört und es bis dahin trotz aller Bemühungen nicht gelungen war, dasselbe in irgendwie fassbaren Mengen direct aus dem Rohtheer zu erhalten, so viele und so verschiedenartige Theere auch zu diesem Zwecke in dem Laboratorium zur Verarbeitung gelangt waren. Auf die Beobachtung hin ist ein Verfahren ausgearbeitet worden, das gestattet, ungefähr 2 pCt. von dem Ausgangsmaterial in Chrysen umzuwandeln, womit dasselbe nunmehr in jeder Menge hergestellt werden kann. Auch sind in der That schon mehrere 100 kg Theeröl nach diesem Verfahren auf Chrysen verarbeitet worden.

Hr. Dr. Klotz hat es sich angelegen sein lassen, die einzelnen Bestandtheile des Schwerbenzols auf die Antheilnahme an der Bildung des Chrysens zu untersuchen und noch feststellen können, dass weder das Pseudocumol noch das Mesitylen, für sich überhitzt, nachweisbare Mengen Chrysen giebt; dann aber die Arbeit, anderer Berufspflichten wegen, zu seinem Bedauern aufgeben müssen und die Fortsetzung uns überlassen.

Nachdem, wie aus der vorgehend beschriebenen Arbeit ersichtlich, die Anwesenheit von Cumaron in dem Schwerbenzol sicher gestellt war, lag es nahe, nunmehr diesem einen Antheil an der Bildung des Chrysens zuzusprechen. Da schon ermittelt war, dass Cumarondämpfe, für sich allein durch ein rothglühendes Rohr gehend, kaum verändert werden, so musste unter den übrigen Bestandtheilen des Schwerbenzols Umschau gehalten werden, welcher von ihnen befähigt sei, mit dem Cumaron zusammen die Elemente für das Chrysen zu geben. Hierbei konnte kein anderer in Frage kommen als das Naphtalin, das in dem Schwerbenzol noch immer in nicht unerheblicher Menge enthalten ist, denn 1 Molekül desselben und 1 Molekül Cumaron haben nur 1 Molekül Wasser abzugeben, um zu 1 Molekül Chrysen zusammenzutreten. Der Versuch hat diese Erwartung in befriedigendster Weise bestätigt. Dasselbe zweischenklige Eisenrohr von beistehender Form,



dessen unterer Schenkel in einem Verbrennungsofen zu schwacher Rothgluth erhitzt wird, lässt Cumarondampf unzersetzt, spaltet dagegen aus Naphtalin und Cumarondampf Wasser ab, sodass sich in

dem Destillat ohne Schwierigkeit Chrysen nachweisen lässt. Die Mengen, die sich bilden, sind vorläufig noch gering, betragen aber immerhin 4.5 g aus 100 g des Gemisches; die Ausbeute wird sich aber steigern lassen, wenn die Temperatur höher gehalten und das Rohr in geeigneter Weise mit wasserentziehenden Mitteln beschickt wird. Bekanntlich bildet Naphtalindampf, unter gleichen Bedingungen für sich allein überhitzt, keine Spur von Chrysen; es geschieht dies also nur, wenn Cumarondampf hinzutritt.

Die Bildung ist so übersichtlich wie nur möglich. An Stelle des Sauerstoffs in dem Cumaron greifen unter Wasserabspaltung zwei Kohlenstoffaffinitäten des Naphtalins ein:

$$C_6H_4\begin{cases}-C_2H_2\\ \diagdown O \diagup\end{cases} + C_{10}H_8 = C_6H_4\begin{cases}-C_2H_2\\ \diagup C_{10}H_6\end{cases} + H_2O.$$

Die hiernach dem Chrysen zukommende Formel ist dieselbe, welche durch die Arbeiten von Liebermann und besonders Graebe, der Chrysen durch Ueberhitzen von Benzylnaphtylmethan erhalten hat, schon sehr wahrscheinlich gemacht war und durch weitere Studien des Hrn. Bamberger wohl als bewiesen anzusehen ist.

Die Reaction in ihrer verblüffenden Einfachheit wirft ohne Frage mancherlei Licht auf gewisse Erscheinungen in dem Gebiete der trocknen Destillation, die ja ohne den Process einer theilweisen Ueberhitzung der Spaltungsproducte an den heissen Wänden des Gefässes kaum denkbar ist. Damit erklärt sich z. B. das Vorkommen gewisser ganz gleich zusammengesetzter, in ihrem chemischen Charakter völlig verschiedener Substanzen in dem Steinkohlentheer, von denen uns die wenigsten erst bekannt sein dürften. Anthracen und Phenanthren bilden daher ein typisches Beispiel. Jenes ist ohne dieses in dem Steinkohlentheer nicht anzutreffen; dennoch verdanken die beiden ihre Gegenwart sicherlich verschiedenen Spaltungsproducten der Steinkohle. Welche sind dies aber? Das Anthracen ist aus dem Toluol, der Benzoylbenzoësäure und ähnlichen Methylabkömmlingen des Benzols erhalten worden. Woraus entsteht das Phenanthren? Es war wohl selbstverständlich, dass diese Frage nicht aufgeworfen wurde, ohne die Synthese des Phenanthrens mittelst Cumarons zu versuchen. Es konnten nach der Formel:

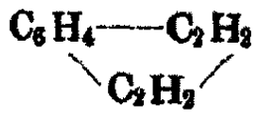
$$C_6H_4\begin{cases}-C_2H_2\\ \diagdown O \diagup\end{cases} + C_6H_6 = C_6H_4\begin{cases}-C_2H_2\\ \diagup C_6H_4\end{cases} + H_2O$$

Benzoldampf und Cumaron unter Wasserabspaltung Phenanthren geben. Auch hier hat der Versuch die Erwartung bestätigt. Die

Synthese bei der in Anwendung gebrachten Temperatur vollzieht sich nicht minder leicht als die des Chrysens. Ist diese Thatsache aber für sich allein ein Beweis dafür, dass das Phenanthren in dem Steinkohlentheer lediglich jener Synthese entstammt? Gewiss nicht, denn Graebe hat dasselbe auch beim Ueberhitzen der Dämpfe von Toluol, Stilben und Dibenzyl erhalten (Schultz u. a. auch aus den Ueberhitzungsproducten des Terpentinöls) und es ist durchaus verständlich, dass beim Abspalten von Wasserstoff aus diesen Substanzen der Rest ohne grosse Atomverschiebungen zu der stabilen Form, dem Phenanthren zusammentritt. Stilben und Dibenzyl mögen in dem Theer vorhanden sein, jedenfalls aber gegenüber dem Cumaron in verschwindender Menge, sie sind offenbar nicht das Material für das Phenanthren gewesen; es bleibt also nur das Toluol, das neben dem Cumaron bei der Bildung von Phenanthren noch in Frage kommt.

Vergleichende Versuche bei verschiedenen Temperaturen werden darüber Aufschluss geben können, ob die grössere Wahrscheinlichkeit ist, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Toluol und Cumaron ersteres Phenanthren bildet und Cumaron intact bleibt, oder mit letzterem zu Methylphenanthren zusammentritt. Wie dem nun auch sei, der Gedanke ist nicht abzuweisen, dass das Cumaron oder die Körper, von denen es selbst ein Spaltungsproduct bildet, an dem Aufbau der so zahlreichen hochmolecularen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers hervorragend betheiligt sind, dass somit die bisherige Annahme, wonach diese Substanzen vorzugsweise durch Zusammenschweissen von Acetylenen und deren weiteren Condensationsproducten unter Wasserstoffaustritt entstehen sollen, durchaus nicht als gesichert gelten kann.

Es wird jetzt nöthig sein, festzustellen, ob die Fähigkeit des Cumarons, sich mit Kohlenwasserstoffen unter Wasseraustritt zu kondensiren, eine allgemeine ist, ob dies insbesondere auch mit Olefinen geschieht. Beispielsweise würde es nicht uninteressant sein, mit Aethylen und Cumaron die Synthese eines Körpers von der Formel:



zu versuchen, der mit dem Naphtalin isomer sein müsste, vielleicht aber auch durch Umlagerung damit identisch ist.

Es liegt ferner nahe, die condensirende Wirkung des Cumarons auf sauerstoff- und stickstoffhaltige Körper, etwa auf Phenole und Indole (Carbazol), zu studiren, sowie endlich das Furfuran in irgend einer zugänglichen Form zu derartigen Synthesen mit heranzuziehen, da mancherlei Aufschluss über gewisse noch streitige Stellungsfragen davon zu erwarten ist.

Wir sind voraussichtlich nicht in der Lage, diesen, unserem eigentlichen Arbeitsfelde etwas abliegenden Betrachtungen experimentell weitere Folge zu geben und werden es daher auch nicht als einen Eingriff in unsere Rechte ansehen, wenn andere Fachgenossen sich an der Lösung der vorstehend angedeuteten Aufgaben betheiligen wollen.

Erkner, im Januar 1890.

14. S. Gabriel und W. E. Lauer: Zur Kenntniss des Propylamins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXIX.]

(Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten über das Bromäthylphtalimid und Bromäthylamin [1]) haben Verfasser das Verhalten der entsprechenden Verbindungen aus der Propylreihe, d. i. des γ-Brompropylphtalimids und des γ-Brompropylamins, untersucht. Es ergab sich, dass auch in den Propylverbindungen das Halogen leicht ersetzbar ist und durch seine leichte Beweglichkeit eigenartige Umsetzungen veranlasst.

Die erhaltenen Resultate werden in aller Kürze mitgetheilt, da meist auf die entsprechenden Versuche in der Aethylreihe verwiesen werden kann. Nur die unter I 3 mitgetheilten Versuche sind in der Aethylreihe noch nicht ausgeführt worden.

I. *Umsetzungen des γ-Brompropylphtalimids*, $C_8H_4O_2:N.CH_2CH_2CH_2Br$.

1. Einwirkung des Kaliumhydrates [2]).

5 g Brompropylphtalimid (1 Mol.) werden mit 45 ccm Normalkali (ca. 2.5 Mol.) gekocht und die entstandene Lösung, welche ein nach der Gleichung

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N(CH_2)_3Br + 2\,KOH = KBr + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO.NH(CH_2)_3OH\\CO_2K\end{matrix}$$

gebildetes organisches Kaliumsalz enthält, mit 27 ccm Normalsalzsäure (1.5 Mol.) versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Dem Rückstande, welcher aus Bromkalium, Chlorkalium und einem Syrup, d. i. Oxypropylphtalaminsäure, besteht, entzieht man mit kochendem, abso-

[1]) Gabriel, diese Berichte XXI, 566, 2664; XXII, 1137, 1139; Gabriel und Weiner, ebend. XXI, 2669.

[2]) Vergl. diese Berichte XXI, 571.

lutem Alkohol die Säure, filtrirt, verjagt den Alkohol und erhitzt den dabei verbliebenen Syrup 3—4 Stunden lang auf 135—145°, wodurch die Säure unter Wasserverlust in

γ-Oxypropylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3OH$,

übergeht. Letzteres bildet ein beim Erkalten erstarrendes Oel und schiesst nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser (unter Zusatz von Thierkohle) in farblosen Nadeln an:

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	64.39	64.65 pCt.
H	5.37	5.71 »
N	6.83	6.96 »

2. Einwirkung des Kaliumsulfhydrates [1]).

1 Mol. Kali wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff abgesättigt und dann mit 1 Mol. γ-Brompropylphtalimid in einer Druckflasche eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Den Flascheninhalt giesst man alsdann in Wasser, wobei sich das abgeschiedene Bromkalium wieder löst, während eine krystallinische Substanz ausfällt. Dieselbe krystallisirt aus siedendem Ligroïn in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 46—48°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und heissem Ligroïn und besteht aus

Propylmercaptophtalimid, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3SH$.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NSO_2$	Gefunden
C	59.73	59.76 pCt.
H	4.97	5.14 »
N	6.34	6.58 »
S	14.48	14.28 »

Aus dieser Verbindung lässt sich die Phtalsäure in der üblichen Weise leicht abtrennen: man erhitzt zu dem Ende 10 g des Körpers mit 40 ccm rauchender Salzsäure 3—4 Stunden lang auf 180—200° und filtrirt den Rohrinhalt nach dem Erkalten ab, wobei Phtalsäure zurückbleibt. Das Filtrat ist nach dem Verjagen der freien Salzsäure zunächst ein Syrup, welcher aber nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum zu einem Krystallkuchen erstarrt; die Lösung desselben in einer möglichst kleinen Menge lauwarmen, absoluten Alkohols liefert nach mehrstündigem Verweilen über Schwefelsäure farblose Nadeln, welche nach dem Absaugen und Trocknen über Phosphorsäureanhydrid bei 69° schmelzen; sie sind

salzsaures γ-Amidopropylmercaptan,
$HS.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2, HCl$.

[1]) Vergl. diese Berichte XXII, 1137.

Ber. für $C_3H_{10}NSCl$		Gefunden
C	28.23	28.68 pCt.
H	7.85	8.01 »
N	10.98	10.83 »
S	25.09	24.80 »
Cl	27.84	27.33 »

3. Einwirkung des Rhodankaliums.

Eine Lösung von Rhodankalium in 12 Theilen ca. 98procentigem Alkohol wird mit der äquimolecularen Menge Brompropylphtalimid in einer Druckflasche eine Stunde lang auf 100° erhitzt; die noch heisse Flüssigkeit filtrirt man vom Bromkalium ab, worauf beim Erkalten Krystalle anschiessen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man farblose, bei 96—98° schmelzende Nadeln von

γ-Rhodanpropylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.SCN$.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2S$		Gefunden
C	58.54	58.60 pCt.
H	4.07	4.19 »
N	11.38	11.42 »
S	13.01	12.96 »

Wenn man die vorliegende Rhodanverbindung (5 g) mit 10procentigem Kaliumhydrat kocht, bis sie in Lösung gegangen ist, dann die Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt und allmählich mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab und tritt der Geruch nach Blausäure auf. Die Krystalle werden abfiltrirt, in heissem Eisessig gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich allmählich farblose Blätter vom Schmp. 136° abscheiden, deren Analysen auf die Formel $C_{22}H_{24}N_2S_2O_6$ deuten:

Ber. für $C_{22}H_{24}N_2S_2O_6$		Gefunden	
C	55.46	55.81	55.54 pCt.
H	5.04	5.25	5.19 »
N	5.88	—	3.93 »
S	13.44	—	13.19 »

Die neue Verbindung löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien, ist also eine Säure; sie ist aber nicht lediglich durch Aufnahme von Wasser aus dem Rhodanpropylphtalimid, $C_{12}H_{10}N_2O_2S$, hervorgegangen, sondern die Einwirkung des Kaliumhydrates hat sich gleichzeitig auf die Rhodangruppe erstreckt, wie das Auftreten von Blausäure beweist. Vergegenwärtigt man sich nun, dass Rhodanäthyl durch Kaliumhydrat nach der Gleichung

$$2C_2H_5SCN + 2KOH = KCNO + KCN + H_2O + (C_2H_5S)_2,$$

d. h. in Cyansäure, Blausäure und Aethylsulfid zerfällt [1]), so wird man im vorliegenden Falle die Reaction zwischen Kali und Rhodanpropylphtalimid wie folgt formuliren:

$$2C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N(CH_2)_3SCN + 4KOH = KCNO + KCN + 2H_2O$$
$$+ C_6H_4\begin{cases} CO_2K \\ CONH(CH_2)_3 . S_2 . (CH_2)_3NH . CO \end{cases}\begin{matrix} KCO_2 \\ \end{matrix}\Big\} C_6H_4;$$

es ist also das Kaliumsalz der Dipropyldisulfid-γ-diphtalaminsäure, $C_{22}H_{22}K_2N_2O_6S_2$, entstanden; die freie Säure liegt in den bei 136° schmelzenden Krystallen vor.

Diese Auffassung findet eine fernere Bestätigung in dem Verhalten der Substanz gegen Salzsäure.

Digerirt man nämlich das genannte Disulfid 2—3 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure bei 200°, so scheidet sich beim Erkalten des Rohrinhaltes reichlich Phtalsäure ab; das Filtrat von den Krystallen wurde auf dem Wasserbade völlig eingedampft, in wenig kaltem Wasser wieder gelöst, abfiltrirt, wieder eingedampft und der nun verbliebene Rückstand aus etwa 3 Theilen 96 procentigem, siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnenen weissen Nadeln sind sehr wasserlöslich, schmelzen (nach dem Trocknen bei 100°) zwischen 218—219° und sind, wie erwartet,

salzsaures Dipropylamido-γ-disulfid,
$[NH_2(CH_2)_3 . S_2 . (CH_2)_3 . NH_2]2HCl$.

Ber. für $C_6H_{18}N_2S_2Cl_2$		Gefunden
C	28.45	28.35 pCt.
H	7.11	7.34 »
N	11.06	10.69 »

Die Lösung des Salzes giebt auf Zusatz von Pikrinsäure das schwerlösliche Pikrat der Base $C_6H_{16}N_2S_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, welches aus Alkohol und gelben Blättchen vom Schmelzp. 145—146° anschiesst:

Ber. für $C_{18}H_{22}N_8O_{14}S_2$		Gefunden
S	10.03	9.63 pCt.

II. *Umsetzungen des γ-Brompropylaminbromhydrates*, $Br(CH_2)_3NH_2, HBr$.

1. Einwirkung des Silbersulfates [2]).

Eine Lösung von 6.3 g Silbersulfat (1 Mol.) in 600 ccm heissem Wasser wird mit 4.4 g γ-Brompropylaminbromhydrat (1 Mol.) versetzt, wobei die Hälfte des Halogens sofort, der Rest erst nach mehrstündigem

---

[1]) Brüning, Ann. Chem. Pharm. 104, 198.
[2]) Vergl. diese Berichte XXI, 2666.

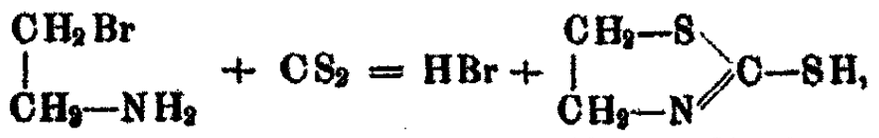
Kochen der Flüssigkeit als Bromsilber ausfällt. Die Flüssigkeit wird nunmehr von Spuren Silbers durch überschüssige Salzsäure befreit, filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach längerem Stehen (unter Ausschluss von Feuchtigkeit) scheiden sich Krystallkörner aus, welche aus wenig lauwarmem Wasser in Prismen vom Schmelzpunkt 221° anschiessen. Die Verbindung ist weder sauer noch basisch und besteht den Analysen zufolge aus

γ-Amidopropylschwefelsäure, $NH_2(CH_2)_3OSO_3H$.

	Ber. für $C_3H_9NSO_4$	Gefunden
C	23.22	22.84 pCt.
H	5.81	5.97 »
S	20.64	19.80 »

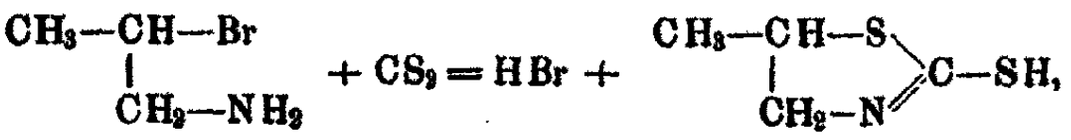
2. Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs [1]).

Nachdem es erwiesen war, dass β-halogenisirte Amine, wie β-Bromäthylamin und β-Brompropylamin, mit Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

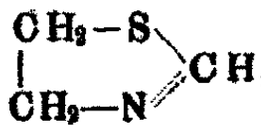
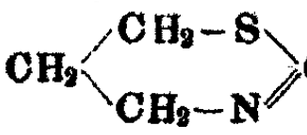


Mercaptothiazolin,

resp.



Mercaptomethylthiazolin,

reagiren, schien es wichtig, auch das Verhalten von γ-halogenisirten Aminen nach gleicher Richtung zu prüfen; dieselben müssten bei analogem Reactionsverlauf statt der obigen Derivate des 5gliedrigen Thiazolins,  , Abkömmlinge des 6 gliedrigen Penthiazolins,  liefern. Die Versuche mit γ-Brompropylamin haben diese Voraussicht bestätigt.

Wenn man 6.6 g γ-Bromäthylaminbromhydrat in einem Kölbchen unter Kühlung mit 7.5 ccm 4 fach normaler Natronlauge übergiesst, etwa 3 g Schwefelkohlenstoff hinzugiebt und tüchtig durchschüttelt, so erwärmt sich die Emulsion, wird neutral und erfüllt sich beim Abkühlen mit einem Krystallbrei. Der neue Körper ist leicht löslich in

---

[1]) Vergl. diese Berichte XXII, 1152.

heissem Wasser und Alkohol, nicht in Säuren, leicht in fixen Alkalien, schiesst in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 132° an und zeigt die Formel $C_4H_7NS_2$.

	Ber. für $C_4H_7NS_2$	Gefunden I.	II.	
C	36.09	35.00	36.58	pCt.
H	5.26	5.48	5.50	»
N	10.51	—	10.40	»
S	48.12	—	48.57	»

In Entstehung und Verhalten ist die Substanz dem Mercaptothiazolin durchaus ähnlich und wird deshalb als

μ-Mercaptopenthiazolin, CH_2<$\begin{matrix}CH_2—S\\CH_2—N\end{matrix}$>$CSH$

bezeichnet. Dafür, dass eine ringförmige Atomgruppirung eingetreten ist, d. h. an der vorher von Brom abgesättigten Affinität des γ-Kohlenstoffatoms Schwefel haftet, spricht ferner das Verhalten der Substanz bei der Oxydation.

Wenn man nämlich 2.5 g der Verbindung in heissem Wasser löst, mit 500—600 ccm Bromwasser versetzt und das Ganze im Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man schliesslich eine klare Lösung. Dieselbe wird durch Kochen von überschüssigem Brom und durch die eben nöthige Menge Chlorbaryum von der entstandenen Schwefelsäure befreit, filtrirt und eingedampft, wobei ein Syrup verbleibt, welcher meist von einem krystallinischen Pulver durchsetzt ist. Man kocht das Ganze mit absolutem Alkohol und lässt die Lösung sammt dem Ungelösten über Nacht im Exsiccator stehen. Darnach wird filtrirt (A); auf dem Filter bleibt ein Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus 90procentigem Alkohol in weissen Nädelchen anschiesst. Dieselben schmelzen erst über 300°. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet für $C_3H_9NSO_3$	Gefunden I.	II.	
C	25.89	25.30	25.96	pCt.
H	6.47	6.56	6.78	»
N	10.07	10.02	—	»

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass ein Homologes des Taurins und zwar

γ-Amidopropylsulfosäure, $SO_3H.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$

vorliegt. Von den beiden isomeren Sulfonsäuren, β-Methyltaurin, $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.NH_2$ und ν-Methyltaurin, $SO_3H.CH_2.CH_2NHCH_3$ ist die neue Verbindung leicht zu unterscheiden, da

ersteres in rhombischen Täfelchen krystallisirt und letzteres bei 243° schmilzt, während die γ-Amidopropylsulfosäure in Nädelchen anschiesst und noch nicht bei 300° schmilzt.

Der von der rohen γ-Amidopropylsulfosäure abfiltrirte Alkohol (s. oben bei A) enthält ein zweites, dem Mercaptopenthiazolin noch näher stehendes Oxydationsproduct, welches nach dem Verdunsten des Alkohols als stark saurer Syrup verbleibt, zuweilen zu einer zerfliesslichen faserigen Krystallmasse erstarrt und sich äusserst leicht in Wasser löst. Diese Substanz zerfällt, wenn man sie mit Salzsäure auf 160° erhitzt, in Kohlensäure und γ-Amidopropylsulfosäure (s. die Analyse II).

3. Einwirkung des Rhodankaliums [1]).

Da γ-Brompropylamin im Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff völlige Analogie mit dem β-Bromäthylamin zeigt, so liess es sich voraussehen, dass beide Basen auch dem Rhodankalium gegenüber übereinstimmend reagiren würden. Die Versuche verliefen wie folgt.

Aequivalente Menge γ-Brompropylaminbromhydrat und Rhodankalium werden in wenig Wasser gelöst und dann auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Den Rückstand zerkleinert man und kocht ihn mit absolutem Alkohol aus, filtrirt die Lösung vom Bromkalium ab und lässt sie erkalten, worauf sich Krystalle vom Schmelzpunkte 135—136° abscheiden. Der neue Körper ist, wie erwartet, nach der Formel $C_4H_9N_2SBr$ zusammengesetzt:

	Ber. für $C_4H_9N_2SBr$	Gefunden
C	24.36	24.47 pCt.
H	4.57	4.83 »
N	14.21	14.69 »
S	16.24	16.16 »
Br	40.61	41.56 »

also nach der Gleichung:

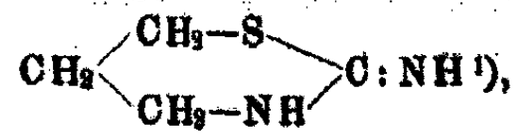
$$Br(CH_2)_3NH_2HBr + KSCN = KBr + C_4H_9N_2SBr$$

entstanden. Er ist leicht löslich in Wasser und stellt das Bromhydrat einer neuen Base dar, welche sich durch starke Kalilauge als aminartig riechendes Oel abscheiden, mit Benzol ausschütteln lässt, und sich in Wasser sehr leicht und mit stark alkalischer Reaction auflöst. Die Base verhält sich durchaus ähnlich dem Aethylen-ψ-thioharnstoff,

[1]) Vergl. diese Berichte XXII. 1140.

und kann im Hinblick auf ihr Verhalten und ihre Bildungsweise mithin als

Trimethylen-ψ-thioharnstoff,

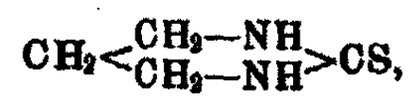


bezeichnet werden. Auch diese Verbindung enthält also ähnlich dem vorangehend beschriebenen Mercaptopenthiazolin den dem Penthiazol und seinen Derivaten eigenthümlichen sechsgliedrigen, schwefel- und stickstoffhaltigen Ring.

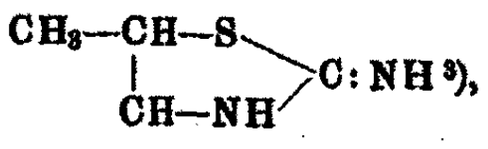
Die neue Base ist übrigens weit unbeständiger als der Aethylen-ψ-thioharnstoff: wenn man sie nämlich durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Benzol (s. oben) befreien will, zersetzt sie sich unter Bräunung und Harzbildung. Statt der freien Base wurde daher noch eines ihrer Salze, und zwar das Pikrat, $C_4H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$, analysirt; man erhält es in langen Krystallnadeln vom Schmp. 128°, wenn man eine concentrirte Lösung des Bromhydrates mit $^1/_{10}$ normalem Natriumpikrat heiss vermischt und langsam erkalten lässt:

Ber. für $C_{10}H_{11}N_5SO_7$		Gefunden
C	34.78	33.13 pCt.
H	3.18	3.43 »
N	20.30	20.40 »

Isomer mit dem Trimethylen-ψ-thioharnstoff ist u. a. der bei 198° schmelzende Trimethylenthioharnstoff

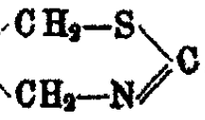


welcher nach Lellmann und Würthner[2]) durch Erhitzen des Trimethylendiaminrhodanids entsteht. Aehnlich dem Trimethylen-ψ-thioharnstoff, aber beständiger, ist der isomere Propylen-ψ-thioharnstoff,



dessen Pikrat bei 198—200° schmilzt, während der Schmelzpunkt des Pikrates des Trimethylen-ψ-thioharnstoffs bei 128° liegt.

---

[1]) Die Amidoformel  ist zwar nicht ausgeschlossen, dürfte aber nach den Beobachtungen in der Aethylreihe weniger wahrscheinlich sein.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 228, 233 (diese Berichte XVIII, 325).

[3]) Gabriel, diese Berichte XXII, 2986.

4. Die Einwirkung des Kaliumcyanates [1])

auf β-Brompropylaminbromhydrat verläuft anscheinend ähnlich derjenigen des Rhodankaliums. Verfahren wurde genau ebenso, wie unter 3 angegeben worden ist. Aus dem vom Bromkalium abfiltrirten alkoholischen Auszug liess sich das Bromhydrat der neuen Base nicht krystallisirt erhalten. Durch starke Kalilauge wird die Base als Oel abgeschieden; sie kann mit Benzol ausgeschüttelt werden und bleibt nach dem Verdunsten desselben als zähes Oel zurück, welches basisch riecht und Kohlensäure anzieht und sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction löst; ihre Zusammensetzung $C_4H_8N_2O$, d. i.

Trimethylen-ψ-harnstoff,

lässt sich jedoch mit Sicherheit aus den Analysen des Pikrates, $C_4H_8N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$, erschliessen, welches auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung des Bromhydrates in langen, gelben Nadeln ausfällt und von 190° an erweicht, bei 200° schmilzt:

Ber. für $C_{10}H_{11}N_5O_8$		Gefunden		
C	36.47	35.72	35.76	pCt.
H	3.34	3.65	3.67	»
M	21.27	—	20.95	»

Das Pikrat des isomeren Propylen-ψ-harnstoffs [2]) schmilzt dagegen bei 185—186°.

---

[1]) Vergl. diese Berichte XXII, 1150.

[2]) Gabriel, diese Berichte XXII, 2986.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 17, S. 3178, Z. 20 v. o. lies: »J. Tafel« statt »C. Paal«.

» » » 17, » 3181, Z. 5 v. u. lies: »$CaN_2O_6 + 2H_2O + H_2O$« statt »$NaN_2O_6 + 2H_2O + H_2O$«.

Nächste Sitzung: Dienstag, 28. Januar 1890, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 28. Januar 1890.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest den weiter unten abgedruckten Auszug des Protocolls der Vorstands-Sitzung vom 26. Januar 1890.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Schneider, Dr. R., Griesheim a. M.;
Grosset, Theodor, St. Petersburg;
Hiepe, Dr. Carl, Haeuser, Adolf, } Höchst a. M.;
Zehra, A., Kaufmann, H., Rechberg, F., } Basel;
Deukmann, Aug., Sommerfeld, Paul, } Berlin;
Smith, W. Stanley, Hutchinson, A., } Würzburg;
Metzke, H., Berlin;
Tust, Karl, Charlottenburg;
Sandoz, Edouard, Basel;
Felgenauer, Paul, Erfurt;
Thiel, Walther, Oelsner, Oscar, Löwenheim, Bruno, Weger, Max, König, Ernst, Hess, Arnold, } Leipzig.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Swaine, Alfred, Kurprinzstr. 8 I,
Schmidt, Raymund, Lindenstr. 1,
Frocke, Ernst, Johannisgasse 10,
Zacharias, Emil, Reichstr. 25,
} Leipzig (durch A. Weddige und H. Finger);

Hoffmann, Theodor, Langestr. 138, Strassburg i. E. (durch A. Luib und P. Ott);

Fischer, Apotheker Karl,
Fischer, Gustav,
Heupel, A.,
Krückeberg, W.,
} Univ.-Lab., Erlangen (durch O. Fischer und C. Paal);

Fraenkel, Prof. Dr. C., Königsberg i. Pr. (durch L. Brieger und F. Tiemann);

Macheleidt, G., Barfüserstr. 6,
Lorentz, G., Burgstr. 19,
Magalhaës, Antonio,
Kremers, Edward,
} Göttingen (durch O. Wallach und Fr. Heusler);

Istrati, Dr. C., Director des organ. Labor. Bucuresci (durch F. Tiemann und J. Biedermann);

Forsell, G.,
Langlet, N. A.,
Nordenskjöld,
} Upsala (durch J. A. Bladin und R. Mauzelius);

Kürzel, Camillo, Mühlau (Schl.),
Lindner, Max, Skånska Cement Actie Bolaget, Linchamn (Schw.),
} (durch R. Möhlau und R. Schmitt);

Rehe, Apotheker Emil, St. Ludwig (durch J. F. Holtz und J. Biedermann);

Immerwahr, Paul, Victoriastrasse 30, W., Berlin (durch M. Freund und L. Spiegel);

Mauritz, Alfred, Ludwigstr. 1 I, Würzburg (durch W. Wislicenus und J. Tafel);

Luck, Carl, Aschaffenburg (durch M. Conrad und C. Brücker);

M'Kerrow, William, Jesingerstrasse 47, Tübingen (durch L. Meyer und E. Lellmann);

Wachtel, Gregor, Adr.: P. K. Uschkoff & Co., Elabonga (Russl.) (durch J. F. Holtz und R. Daum).

Der Vorsitzende freut sich, die Mitglieder der Gesellschaft so zahlreich versammelt zu sehen und begrüsst insbesondere die auswärtigen Mitglieder Hrn. Ludwig Knorr aus Jena, Hrn. Victor Meyer aus Heidelberg und Hrn. J. Stroof aus Griesheim.

Schon lange habe sich der Vorstand die Aufgabe gestellt, von Zeit zu Zeit hervorragende Mitglieder der Gesellschaft zu veranlassen, »zusammenfassende Vorträge« über einzelne Zweige unserer Wissenschaft zu halten. Das Gebiet der Forschung habe sich in den letzten Jahren in nie geahnter Weise erweitert, es sei dem Einzelnen kaum mehr möglich, dem unaufhaltsamen Strom der Entdeckung in allen Theilen seines Laufes zu folgen und die Mitglieder würden es daher — er könne nicht daran zweifeln — mit lebhaftem Dank begrüssen, wenn ihnen durch Vorträge der bezeichneten Art Gelegenheit geboten werde, auf dem einen oder dem anderen Gebiete der Forschung, dem der Einzelne, mit anderen Aufgaben beschäftigt, nicht die nöthige Aufmerksamkeit habe schenken können, von solchen, welche diese Gebiete mit Vorliebe angebaut haben, die gewonnenen Ergebnisse in übersichtlichem Bilde entrollen zu sehen. Hr. Victor Meyer habe sich in dankenswerthester Weise bereit finden lassen, den Reigen dieser zusammenfassenden Vorträge zu eröffnen.

Hr. Victor Meyer giebt der Gesellschaft nunmehr in einem zweistündigen Vortrage einen Ueberblick über die neuen Errungenschaften auf dem Gebiete der stereochemischen Forschung. Der Vortrag wird demnächst zur Veröffentlichung gelangen.

Der Vorsitzende sagt am Schlusse der mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Vorlesung, er zweifle nicht, im Sinne der Versammlung zu sein, wenn er Hrn. Victor Meyer den aufrichtigen Dank derselben für den ebenso klaren wie anregenden Vortrag ausspreche. Er glaube sich nicht zu täuschen, wenn derselbe dem neuerschlossenen Felde der Forschung zahlreiche emsige Bebauer gewonnen habe.

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft aber dürfe sich Glück wünschen, die Reihe der von ihm in Aussicht genommenen Vorträge in so glänzender Weise inaugurirt zu sehen.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 26. Januar 1890.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

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

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

3. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. Fr. von Dechend unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886 angeführten Bedingungen wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2500 ℳ pro 1890 bewilligt.

4. Zum Ordner der Referate wird Hr. Dr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 ℳ pro 1890 bewilligt.

5. Pro 1890 werden für den Gehülfen der Redaction 1200 ℳ, für den Gehülfen des Secretariates 800 ℳ und für den Gehülfen des Schatzmeisters 1500 ℳ bewilligt.

Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

6. Für Herstellung des Registers des Jahrgangs 1889 der »Berichte« werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

7. Zur Honorirung besonderer Dienstleistungen, deren die Redaction und das Secretariat zur Bewältigung der sich immer mehr anhäufenden Geschäfte von Zeit zu Zeit bedarf, wird der Redaction und dem Secretariate pro 1890 eine Summe von 900 ℳ zur Verfügung gestellt.

8. Zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar pro 1890 wiederum 500 ℳ unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Januar 1889 angegebenen Bedingungen zur Verfügung gestellt. Der noch nicht verbrauchte Rest von der im Jahre 1889 für die Bibliothek bewilligten Summe bleibt unter denselben Bedingungen zur Verfügung des Bibliothekars.

9. Die Berichte sollen im Jahre 1890 in einer Auflage von 3700 Exemplaren gedruckt werden.

10. Das Bureau wird beauftragt, das Gesuch um Ertheilung der Rechte einer juristischen Person an die Gesellschaft vorzubereiten und alle weiteren in dieser Angelegenheit erforderlichen Schritte zu thun.

11. Die Redaction wird beauftragt, bei der Aufnahme aller Abhandlungen, bei welchen industrielle Sonderinteressen in Betracht kommen, mit grösster Vorsicht zu verfahren.

12. Hr. J. F. Holtz berichtet Namens der in der Sitzung vom 8. December 1889 zur Vorbereitung der Kekulé-Feier ernannten Commission über deren bisherige Thätigkeit. Der Vorstand stimmt den von der Commission gemachten Vorschlägen zu und betraut dieselbe Commission weiter mit der Ausführung dieser Vorschläge.

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

Mittheilungen.

15. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber die Anhydridbildung bei den Säuren der Bernsteinsäurereihe.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Anlass einer Arbeit über Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure [1]) haben wir die Beobachtung gemacht, dass die Anhydridbildung bei den Säuren der Bernsteinsäurereihe in auffallendem Maasse durch den Eintritt von Methylgruppen in das Molekül erleichtert wird. Die vierfach methylirte Bernsteinsäure, $COOH . C(CH_3)_2 . C(CH_3)_2 . COOH$ geht vollständig in ihr, dem Campher

[1]) Diese Structur, nicht aber die einer Dimethyladipinsäure, wie wir zuerst vermutheten, kommt nach unseren Untersuchungen nämlich der Säure zu, welche bei Einwirkung von Silber auf Monobromisobuttersäure neben der Tetramethylbernsteinsäure entsteht; wir haben dies bereits im letzten Hefte der »Berichte« (XXIII, p. 13) zur Kenntniss gebracht und werden es demnächst in einer ausführlichen Abhandlung begründen. Nachdem dieselbe bereits niedergeschrieben war, erhielten wir mit dem eben ausgegebenen Hefte No. 17 dieser »Berichte« die interessante Notiz von C. A. Bischoff (XXII, 3179) über eine Untersuchung analoger Säuren, deren Ergebnisse mit den unserigen in naher Beziehung stehen.

äusserst ähnliches Anhydrid über, wenn man sie einmal destillirt oder mit wässriger Salzsäure im Rohr erhitzt. Ferner beobachteten wir bei der Reindarstellung der Säure aus dem rohen Gemisch derselben mit der isomeren Trimethylglutarsäure, dass nach dem Ansäuern einer alkalischen Lösung des Gemenges mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdampf reichliche Mengen Anhydrid der Tetramethylbernsteinsäure als solches übergingen.

Auch ihr Isomeres, die erwähnte Trimethylglutarsäure, $COOH.C(CH_3)_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$, zeigt die Erscheinung der Anhydridbildung zwar weniger leicht als die Tetramethylbernsteinsäure, aber anscheinend erheblich leichter als die (methylfreie) Glutarsäure. Beim Kochen mit Wasser unveränderlich, geht sie beim Destilliren für sich, wenn auch etwas schwerer als ihr Isomeres, in Anhydrid über, und beim Bromiren nach der Hell-Volhard-Zelinsky-schen Methode liefert sie, nach dem Eingiessen der Reactionsmasse in Eiswasser, in sehr guter Ausbeute, nicht Monobrom-Trimethylglutarsäure, sondern deren Anhydrid. Auf ähnliche Verhältnisse in der Reihe der Fumar- und Maleïnsäure hat kürzlich Anschütz [1]) hingewiesen.

Hiernach erscheint eine Vergleichung sämmtlicher methylirter Bernsteinsäuren in Bezug auf die relative Leichtigkeit der Wasserabgabe erwünscht, auch wäre es nicht ohne Interesse, die Wärmetönungen beim Uebergange der verschiedenen Anhydride in die Säuren kennen zu lernen. Da Mono-, Di- und Tetramethylbernsteinsäuren bekannt sind, so fehlte, um vollständiges Material zu einer vergleichenden Untersuchung zu erhalten, nur die trimethylirte Bernsteinsäure. Hr. Dr. L. L. Jackson hat deshalb auf unseren Wunsch diese Säure aus Malonsäureester durch Behandlung mit Jodmethyl und α-Bromisobuttersäureester darzustellen unternommen und eine Säure gewonnen, welche die Zusammensetzung der Trimethylbernsteinsäure besitzt. Bei dieser Reaction können freilich mehrere Isomere entstehen. Die in erheblicher Menge gebildete Säure scheidet sich aus wässeriger Lösung in concentrisch gruppirten Nädelchen aus, welche constant bei 105° bis 106° schmelzen. Ihr (lichtbeständiges) Silbersalz ergab bei der Analyse 57.73 pCt. statt 57.76 pCt. Silber.

Nach der erwähnten Notiz hat Hr. Bischoff möglicherweise die gleiche Säure erhalten. Hr. Dr. Jackson gedenkt dieselbe wesentlich in Rücksicht auf die hier behandelte Frage zu untersuchen, und seine Arbeit wird daher in das Untersuchungsfeld des Hrn. Bischoff nicht eingreifen.

Die Fähigkeit der Anhydridbildung bei den Säuren der Bernsteinsäurereihe ist bisher auf die Bernsteinsäure und Glutarsäure, nebst

[1]) Ann. Chem. Pharm. 254, 179.

ihren Substitutionsproducten, beschränkt. Schon von der Adipinsäure ist ein Anhydrid nicht bekannt, und nach Versuchen, welche Hr. Dr. Reformatzky im hiesigen Laboratorium angestellt hat, führen die bekannten Methoden zur Darstellung der Anhydride bei ihr nicht zum Ziele; selbst das Erhitzen ihres Silbersalzes mit Acetylchlorid auf 120° erwies sich als erfolglos. Es wird daher zu untersuchen sein, ob durch Einführung mehrerer Methylgruppen in das Molekül der Adipinsäure eine Säure erhalten wird, welche der Anhydridbildung fähig ist. Das stereochemische Interesse derartiger Fragen leuchtet ohne Weiteres ein.

Wir möchten die Aufmerksamkeit der Chemiker, welche mit dem Studium alkylirter Dicarbonsäuren beschäftigt sind (in letzter Zeit ist zumal durch Bischoff, Hell, Hjelt, Zelinsky und Andere eine grosse Anzahl dieser Säuren untersucht worden), auf die erwähnten Erscheinungen richten. Manche naheliegenden Fragen: ob und in welcher Weise andere Alkylgruppen die Anhydridbildung beeinflussen; in welchem Maasse die Beeinflussung von der Natur des Alkyls abhängt u. s. w. werden sich wohl in manchen Fällen ohne besondere Untersuchungen beantworten lassen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

16. Julius Tafel und Carl Enoch: Ueber die Alkylirung der Säureamide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

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

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass in den Säureamiden der Wasserstoff theilweise durch Metallatome, wie Silber oder Quecksilber vertreten werden kann, und andererseits hat man häufig als merkwürdig hervorgehoben, dass trotzdem diese Amide sich durch Einwirkung von Alkyljodiden nicht in die auf andere Weise leicht erhältlichen Alkylamide überführen lassen. Bei Gelegenheit synthetischer Versuche hat der Eine von uns gefunden, dass sich unter bestimmten Bedingungen das Benzamid wohl äthyliren lässt, dass aber dabei nicht das Aethylbenzamid,

$$C_2H_5 . NH . \overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}} : O$$

sondern der Benzimidoäthyläther,

$$HN : \overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}} . O\,C_2H_5$$

entsteht, welch' Letzteren Pinner[1]) früher aus Benzonitril und alkoholischer Salzsäure erhalten hatte. Wir haben nun die Bedingungen dieser Reaction genauer studirt und dieselbe auf andere Amide auszudehnen gesucht. Bisher konnten wir nur bei der Einwirkung von Jodalkylen auf die Silbersalze der Amide Erfolg erzielen, und es scheint in dieser Form die Reaction nur für die aromatischen Amide Gültigkeit zu haben. Ausser dem Benzamid haben wir das Anisamid untersucht und bei ihm die Alkylirung glatt durchführen können.

Die glatte Bildung eines Körpers der Form:

$$HN:\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}.OC_2H_5$$

bei der Behandlung des Silberbenzamides mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur macht es mehr als wahrscheinlich, dass auch das Silbersalz die Form:

$$HN:\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}.OAg$$

besitze, dass also das Silber nicht an Stickstoff, sondern an Sauerstoff gebunden sei. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass man durch vorsichtige Zersetzung des Silbersalzes zu einer Verbindung der Form:

$$HN:\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}.OH$$

gelange, welche isomer mit Benzamid sein konnte. Alle dahingehenden Versuche ergaben ein negatives Resultat, auch wenn die Reaction bei völligem Ausschluss von Wasser und mit trockenem Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff ausgeführt wurde, haben wir Benzamid erhalten, ohne dass ein isomeres Zwischenproduct beobachtet werden konnte. Dieses Ergebniss legt die Vermuthung nahe, dass dem Benzamid selbst die angegebene Constitution zukomme; ihre Berechtigung muss aber erst durch weitere Versuche geprüft werden.

Benzamidsilber.

Gleiche Moleküle Benzamid und Silbernitrat werden in warmem Wasser gelöst und die berechnete Menge Natronlauge zugetropft. Es entsteht vorübergehend ein brauner Niederschlag, der sich rasch in völlig weisses Benzamidsilber verwandelt, welches mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung:

$$C_7H_6NOAg$$

besitzt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Ag	47.27	47.45	47.37 pCt.

[1]) Diese Berichte XVI, 1654.

Die Silberverbindung bildet ein weisses, nicht deutlich krystallinisches Pulver, welches von kochendem Wasser zersetzt wird; trocken kann es dagegen auf 100° erhitzt werden.

Einwirkung von Jodäthyl auf Silberbenzamid.

Das völlig trockene und fein zerriebene Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodäthyl einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, dann mit viel trockenem Aether verdünnt und filtrirt. Aus dem ätherischen Filtrat fällt auf Zusatz ätherischer Salzsäure ein krystallinischer Niederschlag von salzsaurem Benzimidoäthyläther, welcher nach einmaligem Lösen in Alkohol und Wiederfällen mit Aether vollkommen rein ist.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}NOCl$
N	7.43	7.55 pCt.
HCl	19.75	19.63 »

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurde auf diese Weise innerhalb zwei Tagen 63 pCt. des Silberbenzamids zersetzt, und 85 pCt. der darauf berechneten Menge an Imidoäther erhalten. Der salzsaure Imidoäther wurde mit einem nach der Methode Pinner's[1]) aus Benzonitril und alkoholischer Salzsäure gewonnenen Präparate verglichen und vollkommen identisch gefunden. Er wurde ferner durch Einwirkung von Ammoniak in das Amidin übergeführt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Benzamidsilber.

Das scharf getrocknete Benzamidsilber wurde in, über Natrium entwässertem Aether suspendirt und mit unzureichenden Mengen sorgfältig getrocknetem Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Das ätherische Filtrat wurde im Vacuum verdunstet, und hinterliess sofort chemisch reines Benzamid.

Anisamidsilber.

Das Anisamid ist von Cahours[2]) zuerst erhalten worden, Henry[3]) giebt seinen Schmelzpunkt zu 137—138° an. Im Gegensatze hierzu haben wir bei den verschiedensten Präparaten stets den Schmelzpunkt 161—162° gefunden. Um ganz sicher zu sein, dass wir das Amid wirklich in Händen hatten, haben wir es analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9O_2N$
N	9.37	9.27 pCt.
C	63.18	63.57 »
H	6.00	5.96 »

[1]) Diese Berichte XVI, 353, 1654.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 70, 47.
[3]) Diese Berichte II, 666.

Aus Anisamid wurde das Silbersalz dargestellt wie beim Benzamid, nur wurde das Amid in 30 pCt. Alkohol gelöst, da dasselbe in Wasser allein zu schwer löslich ist. Das erhaltene, weisse Salz wurde mit Alkohol und Aether gewaschen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_2NAg$
Ag	44.88	44.86 pCt.

Einwirkung von Jodäthyl auf Anisamidsilber.

Das fein zerriebene und scharf getrocknete Silbersalz wurde mit der mehrfachen Menge Jodäthyl übergossen und auf 40° erwärmt. Nach einigen Tagen wurde mit Aether verdünnt, filtrirt und, wie beim Benzamid beschrieben, der salzsaure Anisimidoäthyläther isolirt.

Anisimidoäthyläther, $\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3) \\ NH:C.OC_2H_5 \end{matrix}$.

Aus dem salzsauren Anisimidoäthyläther erhält man den freien Aether durch vorsichtiges Zersetzen mit Natronlauge. Wir haben den salzsauren Aether in wenig Wasser gelöst, gekühlt, die berechnete Menge Natronlauge zugegeben und rasch mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet, im Vacuum vorsichtig eingedampft und bei ganz niedrigem Druck destillirt. Die Substanz geht dann bei etwa 165° unzersetzt über, und bei längerem Stehen erstarrt das Destillat zu langen, farblosen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$
C	67.3	67.0 pCt.
H	7.35	7.26 »
N	8.3	7.8 »

Der freie Aether schmilzt über 30° zu einer dicken farblosen Flüssigkeit. Er kann nur im Vacuum unzersetzt destillirt werden. Er ist in Aether und Alkohol löslich, sinkt in kaltem Wasser als schweres Oel unter und löst sich beim Kochen unter Zersetzung.

Salzsaurer Anisimidoäthyläther.

Das Hydrochlorat des Aethers bildet durch ätherische Salzsäure abgeschieden ein schnell krystallinisch erstarrendes Oel. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei 130° schmilzt es unter Rückbildung von Anisamid, das wieder erstarrt und unzersetzt bei 161° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}O_2NHCl$
Cl	16.57	16.48 pCt.
N	6.68	6.50 »
C	55.77	55.68 »
H	6.59	6.50 »

Oxalsaurer Anisimidoäthyläther.

Wird die ätherische Lösung des freien Imidoäthers mit alkoholischer Oxalsäure versetzt, so fällt sofort das Oxalat in weissen, sehr leichten, spitzen Nadeln aus. Dasselbe zeigt, einerlei ob Oxalsäure oder Aether im Ueberschuss vorhanden, die Zusammensetzung des sauren Salzes: $(C_{10}H_{13}O_2N)C_2H_2O_4$.

	Gefunden I.	II.	Berechnet
N	5.27	5.24	5.20 pCt.
C	53.77	—	53.53 »
H	5.32	—	5.57 »

Das Salz schmilzt bei 136°, es löst sich in Wasser und Alkohol, ist aber in Aether unlöslich.

Platindoppelsalz des Anisimidoäthyläthers.

Eine concentrirte wässerige Lösung des salzsauren Anisimidoäthyläthers wurde mit der fünf- bis sechsfachen Menge Platinchlorid in concentrirter wässeriger Lösung versetzt. Sofort scheidet sich das Platindoppelsalz in gelben Nadeln aus.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_{14}O_2NCl)_2PtCl_4$
Pt	24.9	25.6 pCt.

Das Salz ist in heissem Wasser löslich, zersetzt sich aber dabei zum Theil. In heissem Alkohol löst es sich ziemlich schwer.

Anisamidin, $\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3) \\ | \\ HN:C.NH_2 \end{matrix}$.

Der fein gepulverte salzsaure Anisimidoäthyläther wird nach der Methode von Pinner[1]) mit der mehrfachen Menge alkoholischem Ammoniak übergossen, eine Stunde auf 30° erwärmt und vom gebildeten Salmiak abfiltrirt. Das Filtrat wird im Vacuum vorsichtig verdunstet, bis der Rückstand krystallinisch erstarrt. Dieser wird mit Aether gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisirt. So erhält man 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge Anisamidins als salzsaures Salz.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}ON_2HCl$
N	14.85	15.01 pCt.

Das salzsaure Anisamidin ist ein weisser krystallinischer Körper, der sich in Wasser und Alkohol leicht, wenig in Aether löst. Bei 220° fängt er an, sich zu zersetzen.

Wird die wässerige Lösung des salzsauren Amidins mit concentrirter Natronlauge versetzt, so scheidet sich das freie Amidin als

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1647.

krystallinischer Körper ab, derselbe lässt sich durch viel Aether aufnehmen. Beim vorsichtigen Verdunsten des letzteren bleibt eine weisse, an der Luft zerfliessliche Krystallmasse zurück, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in wasserhaltigem Aether schwer, in trocknem Aether gar nicht löst. Die wässerige Lösung des Körpers reagirt stark alkalisch, durch Natronlauge tritt sofort krystallinische Fällung ein.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}ON_2$
N	18.13	18.66 pCt.

Platindoppelsalz des Anisamidins.

Aus der concentrirt wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Platinchlorid gelbe Nadeln, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_8H_{10}ON_2Cl)_2PtCl_4$
Pt	27.1	27.3	27.6 pCt.

---

17. O. Poppe: Meta-Xylylmalonsäure.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von substituirten Malonsäuren, welche ein aromatisches Radical enthalten, sind bisher nur die Benzylmalonsäure und einige sich von ihr ableitende Säuren [1]) dargestellt worden. Ein Malonsäurederivat des Xylols ist bis jetzt nur in dem von Perkin [2]) erhaltenen Hydrindonaphtendicarbonsäureester:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOR\\COOR'\end{matrix}$$

vertreten.

Von den fünf vom Xylol und Aethylbenzol derivirenden isomeren Säuren lag die Darstellung der Metaxylylmalonsäure wegen der verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit des Metaxylols am nächsten. Ich habe die Synthese dieser Säure nach der Methode von Conrad [3])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204, 174 und 177.
Ann. Chem. Pharm. 239, 92.
Proc. Roy. Soc. 47, 321.
Diese Berichte XX, 434.

[2]) Diese Berichte XVII, 122.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 204, 129.

durch Einwirkung von Xylylbromid auf Natriummalonsäureester ausgeführt.

Das *m*-Xylylbromid stellte ich nach den Angaben von Schramm [1]), Radziszewski und Wispek [2]) her. Die Fractionirung desselben erfolgt besser unter vermindertem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre. Durch Combinirung der letzteren beiden Hülfsmittel wurde die sonst erfolgende Zersetzung vermieden. Das Präparat war vollkommen wasserhell und siedete ohne Bromwasserstoffabspaltung bei 185° unter 340 mm Druck. Vor der Verwendung analysirt.

Die Einwirkung dieses Bromides auf Natriummalonsäureester wurde in der von Conrad beschriebenen Weise vorgenommen. Das Reactionsproduct wird in der üblichen Weise durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. isolirt.

m-Xylylmalonsäurediäthylester,

$$CH_3^{1}.C_6H_4.CH_2^{3}.CH(COOC_2H_5)_2.$$

Siedepunkt: 320°. Unter 150 mm Druck: Sdp. 250°. Wasserhelles, dickflüssiges Oel. Hält leicht Brom zurück, von dem er nur durch wiederholtes Fractioniren zu trennen ist.

I. 0.1915 g Substanz gaben 0.4789 g Kohlensäure und 0.1310 g Wasser.
II. 0.1649 g Substanz gaben 0.4103 g Kohlensäure und 0.1115 g Wasser.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$	Gefunden I.	II.
C	68.18	68.20	67.86 pCt.
H	7.57	7.60	7.51 »

Die Ausbeute wird beeinträchtigt dadurch, dass immer eine gewisse Quantität der dialkylirten Verbindung entsteht. Gleiche Beobachtung machten Bischoff und Siebert [3]) bei Herstellung des Benzylmalonsäureesters. Die Isolirung des Dixylylderivates gelingt leicht, wenn man den Rückstand von der Fractionirung des vorstehend beschriebenen Esters mit alkoholischem Kali verseift, das gebildete Kaliumsalz aus Alkohol umkrystallisirt und durch Kochen mit Jodmethyl in den

m-Dixylylmalonsäuredimethylester,

$$(CH_3.C_6H_4.CH_2)_2C(CO{\cdot}OCH_3)_2,$$

überführt. Fest. Krystallisirt aus Benzol. Schmp. 122°.

0.2012 g Substanz gaben 0.5436 g Kohlensäure und 0.1319 g Wasser.

	Ber. für $C_{21}H_{24}O_4$	Gefunden
C	74.12	73.69 pCt.
H	7.06	7.28 »

[1]) Diese Berichte XVIII, 1278.
[2]) Diese Berichte XV, 1745 und XVIII, 1282.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 239, 93.

m-Xylylmalonsäuredimethylester, $CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOCH_3)_2$.

Aus dem Aethylester durch Ueberführen in das Kaliumsalz und Kochen mit Jodmethyl. Wasserhelles Oel. Siedepunkt ca. 300° bei 760 mm Druck.

0.2102 g Substanz gaben 0.5059 g Kohlensäure und 0.1304 g Wasser.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden
C	66.10	65.64 pCt.
H	6.78	6.89 »

m-Xylylmalonsäure, $CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOH)_2$.

Wird das aus dem Aethylester dargestellte Kaliumsalz mit Säuren zersetzt, so scheidet sich die freie Xylylmalonsäure als schwach gelbliches Oel ab, das im Exsiccator erstarrt.

Aus der Lösung in Benzol wird der Körper durch Ligroïn krystallinisch in Gestalt von Rhomboëdern abgeschieden. Schmelzpunkt 133° unter Gasentwicklung (Kohlensäureabspaltung). Leicht zersetzlich. Löslich in Benzol, Aether, Chloroform. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn.

0.2251 g Substanz gaben 0.5235 g Kohlensäure und 0.1228 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$	Gefunden
C	63.46	63.43 pCt.
H	5.77	6.06 »

Salze der *m*-Xylylmalonsäure.

Das bestkrystallisirende Salz ist das Kaliumsalz, welches sich aus dem Aethylester beim Stehen mit alkoholischem Kali bildet. Aus etwa 80procentigem Alkohol wird es in Gestalt feiner seidenartiger, stark hygroskopischer Nädelchen erhalten. Analysirt. Von den übrigen Salzen wurde noch das Kalksalz analysirt. Das Silbersalz fällt als weisser, das Kupfersalz als grüner, das Bleisalz als weisser Niederschlag.

m-Xylylmalonaminsäureäthylester,

$$CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CH\begin{cases} CONH_2 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$$

Entsteht bei zweistündigem Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 150° im Rohr. Mikroskopische Nadeln aus Alkohol oder Benzol. Schmelzpunkt 184—186°.

I. 0.2206 g Substanz gaben 11.7 ccm Stickstoff bei 10° und 741 mm Barometerstand.

II. 0.2732 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei 15° und 755 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{13}H_{17}O_3N$	Gefunden I.	II.
N 5.95	6.18	5.95 pCt.

Ammoniumsalz der *m*-Xylylmalonäthylestersäure,

$$CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CH\begin{cases} COONH_4 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$$

Der vorstehend beschriebene Aminsäureester nimmt beim Erwärmen mit Wasser, dem zur Lösung des Körpers etwas Alkohol zugesetzt ist, Wasser auf und geht dadurch in das Ammoniumsalz über. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich dieser Körper in Gestalt feiner, sternförmig gruppirter Nadeln aus. Schmelzpunkt 77°.

0.2667 g Substanz gaben 12.1 ccm Stickstoff bei 10° und 774 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{13}H_{19}O_4N$	Gefunden
N 5.53	5.53 pCt.

m-Xylylmalonmethylaminsäureäthylester,

$$CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CH\begin{cases} CONHCH_3 \\ COOC_2H_5. \end{cases}$$

Entsteht beim Erhitzen des Aethylesters mit 33 procentiger, wässriger Methylaminlösung unter Zusatz von Alkohol auf 150° im Rohr. Nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen. Aus Alkohol mikroskopische Nädelchen. Schmelzpunkt 118—120°.

Analyse:

0.4316 g Substanz gaben 20.1 ccm Stickstoff bei 19° und 768 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{14}H_{19}O_3N$	Gefunden
N 5.62	5.40 pCt.

m-Xylylmalonanilid, $CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CH(CONHC_6H_5)_2$.

Erhalten durch zweistündiges Kochen von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Aethylester. Das nach dem Erkalten krystallinische Product wurde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und aus Benzol oder Alkohol krystallisirt. Nadeln, Schmelzpunkt 188°.

0.1434 g Substanz gaben 9.8 ccm Stickstoff bei 16° und 765 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{23}H_{22}O_2N_2$	Gefunden
N 7.82	8.00 pCt.

m-Xylylessigsäure, $CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

Die *m*-Xylylmalonsäure spaltet leicht, vollständig bei längerem Erhitzen auf 133°, Kohlensäure ab und geht dadurch in die einbasische Xylylessigsäure über.

Die durch Reduction der *m*-Methylzimmtsäure von Müller [1]) erhaltene *m*-Methylhydrozimmtsäure müsste mit der von mir erhaltenen Xylylessigsäure identisch sein. Die aus Xylylmalonsäure hergestellte Säure habe ich indessen aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten können. Zur Analyse wurde sie in das Silbersalz übergeführt.

0.2854 g Silbersalz gaben 0.1131 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_2Ag$		Gefunden
Ag	39.85	39.63 pCt.

Baryum- und Calciumsalz fallen nur aus concentrirten Lösungen als Niederschläge aus.

m-Xylylchlormalonsäurediäthylester,
$CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CCl(COOC_2H_5)_2$.

Aus dem von Conrad [2]) beschriebenen Natriumchlormalonsäureester durch Einwirkung von Xylylbromid. Die Einführung von Chlor gelingt auch nach der zuerst von Gutzeit [3]) angegebenen Methode durch Einwirkung von Chlor auf den bereits alkylsubstituirten Malonsäureester. Während für den nicht substituirten Malonsäureester zur Aufnahme von Chlor eine Temperatur von 70—80° genügt [4]), wird von Gutzeit [4]) für den Aethylmalonsäureester bereits eine Temperatur von 100° angegeben. Der Xylylmalonsäureester nimmt erst bei etwa 200° Chlor auf. Die Aufnahme-Temperatur scheint also mit Erhöhung des Molekulargewichts zu steigen. Deshalb ist die Darstellung des Xylylchlormalonsäureesters aus dem bereits gechlorten Malonsäureester vortheilhafter. Siedepunkt unter 150 mm Druck: 260°. Farblose Flüssigkeit.

0.2203 g Substanz gaben 0.1015 g Silber.

Ber. für $C_{15}H_{19}O_4Cl$		Gefunden
Cl	11.89	11.26 pCt.

m-Xylyltartronsäure, $CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . C(OH)(COOH)_2$.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht der Chlorxylylmalonsäureester in xylyltartronsaures Kalium über. Die freie Xylyltartronsäure ist nicht existenzfähig; aus einem ihrer Salze durch Säuren abgeschieden, zerfällt sie sofort unter Kohlensäureabspaltung. Um sie analytisch nachzuweisen, habe ich das Kalisalz analysirt. Das letztere erhält man durch Umsetzen des Kalisalzes mit Chlorcalciumlösung.

0.1942 g Substanz gaben 0.0417 g Aetzkalk.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_5Ca$		Gefunden
Ca	15.27	15.34 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1215.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 209, 241.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 209, 232.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 209, 231.

m-Xylylglycolsäure, $CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CH(OH)COOH$.

Aus der Xylyltartronsäure durch Kohlensäureabspaltung. Syrup. Wurde zur Analyse in das Kalisalz übergeführt.

0.2250 g Substanz gaben 0.0577 g kohlensaures Kali.

Ber. für $C_{20}H_{22}O_6Ca$	Gefunden
Ca 10.05	10.27 pCt.

Hrn. Dr. Kühn, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, statte ich hierdurch meinen Dank ab, für die liebenswürdige Unterstützung mit Rath.

Berlin, im Januar 1890.

18. O. Poppe: Zur Bildung der Dibenzylderivate durch Condensation.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzter Zeit sind mehrfach Veröffentlichungen verschiedener Autoren[1]) erschienen, denen die zuerst von Bamberger[2]) ausgesprochene Thatsache zu Grunde liegt, dass die von Toluol durch Substitution innerhalb der Seitenkette sich ableitenden Körper die Neigung haben, sich unter Bildung eines Dibenzylderivates zu condensiren.

In den Fällen, in denen das Dibenzylderivat durch Einwirkung von Cyankalium auf Halogenderivate des Toluols erhalten wurde, sollte man eigentlich nicht die Bildung eines Dibenzyl-, sondern eines Stilbenderivates erwarten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH\,HBr \\ C_6H_5 . CH\,HBr \end{matrix} + 2\,KCN = \begin{matrix} C_6H_5 . CH \\ \| \\ C_6H_5 . CH \end{matrix} + 2\,KBr + 2\,HCN.$$

Die Erklärung der Bildung des Dibenzylderivates in diesem Falle stösst somit auf Schwierigkeiten; denn die Abspaltung von Brom ist unwahrscheinlich, und ausserdem wird diese Annahme durch den

[1]) Bamberger, diese Berichte XIX, 2635 und XXI, 51.
Reimer, diese Berichte XIV, 1799.
Lodter, diese Berichte XXI, 51.
Roser, Ann. Chem. Pharm. 238, 363.

[2]) Diese Berichte XIX, 2635.

Verlauf der Reaction (Abspaltung von Cyanwasserstoff) widerlegt. Reimer [1]) hat bereits auf diesen Mangel einer Erklärung hingewiesen.

Der Annahme der dritten Möglichkeit, dass durch Abspaltung von nur einem Molekül Halogenwasserstoff die Bildung des Dibenzylderivates erfolge, stand bisher der Umstand hindernd entgegen, dass dann ein halogen- oder cyanhaltiger Körper entstehen müsste:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH_2Br \\ C_6H_5 . CH_2Br \end{matrix} + 2KCN = \begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 \\ | \\ C_6H_5 . CHBr \end{matrix} + KCN + KBr + HCN.$$

Dass die Reaction in der That, wenigstens theilweise, so verläuft, geht daraus hervor, dass Bamberger einen solchen cyanhaltigen Körper, das Dinitrocyandibenzyl:

$$\begin{matrix} NO_2 . C_6H_4 . CH_2 \\ NO_2 . C_6H_4 . CHCN \end{matrix}$$

aus Nitrobenzylchlorid und Cyankalium erhalten hat [2]).

Meine im Folgenden beschriebenen Versuche ergaben, dass auch bei der Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigester ein solcher Cyan enthaltender Körper, der Cyandiphenylbernsteinsäureester:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CCN . COOR \\ C_6H_5 . CH . COOR \end{matrix}$$

entsteht. Da dieser Körper äusserst leicht unter Kohlensäure- und Ammoniakabspaltung in Diphenylbernsteinsäureester übergeht, so dürfte wohl anzunehmen sein, dass die Bildung der Diphenylbernsteinsäure, welche Franchimont bei dieser Reaction beobachtete [3]), und deren Erklärung dieselben Schwierigkeiten bereitet, wie die der übrigen Dibenzylderivate, in der Weise erfolgt, dass sich als intermediäres Product Cyandiphenylbernsteinsäure bildet. Der Umstand, dass die Bildung der Diphenylbernsteinsäure keineswegs glatt und quantitativ erfolgt, begünstigt diese Erklärung.

Es folgen die Versuche, durch welche ich zu diesen Schlüssen veranlasst wurde.

Je 50 g Phenylchloressigsäureäthylester oder Phenylbromessigester (1 Molekül) (die Anwendung des Chlor- oder Bromderivates bedingt keinen Unterschied in den Reactionsproducten) wurden mit reichlich 2 Molekülen Cyankalium in wässrig-alkoholischer Lösung unter Ersatz des verdampfenden Lösungsmittels in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Blausäuregeruches erwärmt. Zu langes Erwärmen ist schädlich, weil dadurch

[1]) Diese Berichte XIV, 1799.
[2]) Diese Berichte XIX, 2635.
[3]) Diese Berichte V, 1048.

Zersetzung des Reactionsproductes erfolgt. Nach der Vorschrift Franchimont's giebt man jetzt zur Flüssigkeit Kalilauge und kocht 8 Tage am Rückflusskühler. Man hat dann im Reactionsgemisch das Kaliumsalz der Diphenylbernsteinsäure. Da sich jedoch ein bräunliches Oel abgeschieden hatte, zog ich es vor, dieses durch Aether der Flüssigkeit zu entziehen. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte der Rückstand im Exsiccator krystallinisch. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich einen wohlcharakterisirten Körper, dessen Molecularformel auf $C_{21}H_{21}O_4N$ durch Analysen festgestellt wurde, und der, wie nachfolgende Versuche beweisen, folgende Constitution besitzt:

$C_6H_5 . CCN . COOC_2H_5$
$C_6H_5 . CH . COOC_2H_5$ (Cyandiphenylbernsteinsäureäthylester).

Fest. Klinorhombische Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 105° (corr.). Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

I. 0.2257 g Substanz gaben 0.5945 g Kohlensäure und 0.1284 g Wasser.

II. 0.2405 g Substanz gaben 0.6332 g Kohlensäure und 0.1394 g Wasser.

III. 0.1516 g Substanz gaben 0.3980 g Kohlensäure und 0.0846 g Wasser.

IV. 0.5047 g Substanz gaben 17.5 ccm Stickstoff bei 18° und 768 mm Barometerstand.

V. 0.3651 g Substanz gaben 14.4 ccm Stickstoff bei 23° und 761 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}O_4N$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	71.80	71.83	71.81	71.60	—	—	pCt.
H	5.98	6.32	6.44	6.20	—	—	»
N	4.00	—	—	—	4.04	4.44	»

Der entsprechende Dimethylester wurde aus dem Phenylchloressigsäuremethylester in derselben Weise wie der Aethylester erhalten. Farblose Blättchen aus heissem Alkohol. Schmelzpunkt 101° (corr.).

0.2538 g Substanz gaben 0.6560 g Kohlensäure und 0.1392 g Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{17}O_4N$		Gefunden
C	70.59	70.40 pCt.
H	5.26	6.09 »

Der Amylester, aus Phenylchloressigsäureamylester hergestellt, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Auch nach sechswöchentlichem Stehen im Exsiccator war er nicht erstarrt. Um sicher zu sein, dass ein eigenartiger Körper vorliegt, habe ich die Analysen von getrennt hergestellten Substanzmengen ausgeführt.

[1]) Diese Berichte V, 1048.

I. 0.2124 g Substanz gaben 0.5808 g Kohlensäure und 0.1476 g Wasser.
II. 0.2150 g Substanz gaben 0.5828 g Kohlensäure und 0.1469 g Wasser.
III. 0.4659 g Substanz gaben 13 ccm Stickstoff bei 15° und 765 mm Barometerstand.
IV. 0.2891 g Substanz gaben 7.8 ccm Stickstoff bei 16° und 765 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{27}H_{33}O_4N$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	74.48	74.57	73.98	—	—	pCt.
H	7.59	7.73	7.59	—	—	»
N	3.22	—	—	3.28	3.16	»

Zur Ermittelung der Bindungsweise des Stickstoffs wurde die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Diäthylester versucht. Da auch unter mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen immer der unveränderte Körper erhalten wurde, so war die Existenz einer Amido- oder Imidogruppe ausgeschlossen und das Vorhandensein einer Nitrilgruppe wahrscheinlich gemacht. Positiv nachgewiesen wurde die letztere dadurch, dass der Aethylester bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in den Körper

$$C_6H_5 . C\begin{cases} CONH_2 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$$
$$C_6H_5 . CH . COOC_2H_5$$

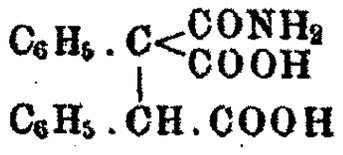
übergeht. Diese Verseifung erfolgt am besten beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 50—60°. Versetzt man nach kurzer Einwirkung die Schwefelsäure mit viel Wasser, so fällt ein Körper aus, der aus Benzol durch Ligroïn krystallinisch, in zu Warzen vereinigten Nadeln, gefällt wird. Schmelzpunkt 157° (corr.). Die Analysen weisen auf vorstehend erwähnten Amidkörper hin.

I. 0.1622 g Substanz gaben 0.4033 g Kohlensäure und 0.0983 g Wasser.
II. 0.2012 g Substanz gaben 0.5032 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.
III. 0.1967 g Substanz gaben 7 ccm Stickstoff bei 20° und 775.5 mm Barometerstand.
IV. 0.2774 g Substanz gaben 10.1 ccm Stickstoff bei 23° und 760 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{21}H_{23}O_5N$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	68.29	67.81	68.20	—	—	pCt.
H	6.23	6.73	6.62	—	—	»
N	3.79	—	—	4.15	4.09	»

Steigert man bei Einwirkung der Schwefelsäure die Temperatur über 60°, so geht die Verseifung der Carbamidogruppe und die Abspaltung der Aethylreste vor sich; ausserdem entwickelt sich Kohlensäure. Man erhält so ein Gemenge von Körpern, die schwer von einander zu trennen sind. Einzeln erhält man sie nach folgenden Methoden.

Die freie Säure:

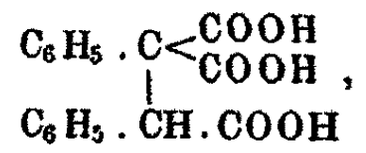


entsteht beim Erhitzen des Aethylesters mit wässeriger Salzsäure im Rohr auf 100°. Nach Beendigung der Einwirkung wird mit Aether ausgeschüttelt; die erhaltene Aminsäure wird durch Lösen in Alkali etc. gereinigt und aus Benzol oder Alkohol krystallisirt. Schmp. 190°. Unlöslich in Wasser. Giebt mit Basen wohlcharakterisirte Salze.

0.1474 g Substanz gaben 6.4 ccm Stickstoff bei 25° und 760.5 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N$		Gefunden
N	4.47	4.85 pCt.

Bei der Einwirkung alkoholischen Kalis erstreckt sich die Verseifung auch auf die Carbamidgruppe, wodurch während des Processes reichliche Mengen von Ammoniak entwickelt werden. Es resultirt aber nicht die zu erwartende dreibasische Säure:



sondern dieselbe geht sofort unter Kohlensäureabspaltung in Diphenylbernsteinsäure über. Die letztere wurde durch ihre Eigenschaften, ihren Schmelzpunkt und die Analyse identificirt.

0.1358 g Substanz gaben 0.3522 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$		Gefunden
C	71.11	70.73 pCt.
H	5.19	5.90 »

Durch diese Bildung der Diphenylbernsteinsäure ist auch meine Annahme über die übrige Constitution der Körper bewiesen.

Die Ersetzung des Cyans der Cyandiphenylbernsteinsäure durch Wasserstoff, also die Ueberführung in Diphenylbernsteinsäure, ist nicht nur auf dem angegebenen Weg, sondern auch direct durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs ausführbar. Der Cyankörper wurde in Alkohol gelöst und in diese Lösung Natrium eingetragen. Nach Verjagung des Alkohols wurde durch Ausziehen mit Aether ein stickstofffreier Körper isolirt, der mit Kalilauge verseift Diphenylbernsteinsäure lieferte (Schmelzpunkt). Zu einer analytischen Bestätigung reichte die vorhandene Materialmenge nicht hin. Der in Aether nicht lösliche Rückstand enthielt Cyannatrium. Dieses den organischen Halogenverbindungen analoge, für eine organische Cyanverbindung seltene Verhalten des Körpers, findet seine Erklärung darin, dass das Cyan in diesem Falle sehr locker gebunden ist (tertiäres Cyanid; die Carboxylgruppe, welche aus der Cyangruppe hervorgeht, ist gar nicht mehr beständig).

Dass Franchimont diesen Körper übersehen hat, ist nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, dass er das Reactionsproduct von Cyankalium und Phenylbromessigester mit Kalilauge kochte, wodurch, wie oben ausgeführt, die Ueberführung des Cyanderivates in Diphenylbernsteinsäure erfolgt.

Die geringe Ausbeute (4 pCt. vom angewendeten Phenylchloressigester), welche in der sofortigen weiteren Umwandlung des Körpers durch die alkalische Wirkung des Cyankaliums ihre Deutung findet, erschwerte die Ausführung der Versuche ausserordentlich.

Die Arbeit wurde in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Kühn ausgeführt. Für die Unterstützung mit Rath, welche ich von Hrn. Dr. Kühn erhielt, und für das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, spreche ich demselben meinen verbindlichsten Dank aus.

Berlin, im Januar 1890.

---

19. Richard Seifert: Bemerkung zur Arbeit von H. Limpricht über »das Verhalten des Anilins zu den Substitutionsproducten der Oxybenzoësäuren in höherer Temperatur«.

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

Die unter diesem umfassenden Titel von Limpricht im letzten Hefte dieser Berichte S. 2906 beschriebene Reaction, Einwirkung von Anilin auf *p*-Amidosalicylsäure bei Gegenwart von Salzsäure in der Hitze, ist in ihren einzelnen Phasen allgemein bekannt; auch die von Limpricht erhaltenen, als neu beschriebenen Körper sind schon früher dargestellt:

Limpricht's Phenylimidphenol ist das bekannte Phenylparamidophenol[1]) (Oxydiphenylamin).

Limpricht's Diacetylphenylimidphenol ist das bekannte Diacetylphenylparamidophenol[2]).

Limpricht's Diphenylimidphenylen ist das bekannte Diphenylparaphenylendiamin[3]).

---

[1]) Calm, diese Berichte XVI, 2799.
[2]) Philip, Calm, diese Berichte XVII, 2436.
[3]) Calm, diese Berichte XVI, 2805.

Die Reaction verläuft offenbar in zwei Phasen:

Zu Gleichung 1:

Es ist allgemein bekannt, dass die Orthooxybenzolcarbonsäuren beim Erhitzen, besonders in Gegenwart von Salzsäure, leicht Kohlensäure abspalten. Speciell die Zersetzung von *p*-Amidosalicylsäure zu *p*-Amidophenol und Kohlensäure nach Gleichung 1 hat schon Schmitt[1]) beschrieben.

Zu Gleichung 2:

Ebensowenig Neues bietet die Bildung von Phenylparamidophenol nach Gleichung 2a, denn bekanntlich werden Anilin- resp. Amidophenole beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin zu Diphenylamin resp. Phenylamidophenolen umgewandelt. Erst vor Kurzem wurde die auf diese Weise bewirkte Herstellung von Phenyl-*m*-amidophenol[2]) beschrieben. Die unter 2b formulirte Reaction fällt zusammen mit der bekannten Gewinnung von Diphenylparaphenylendiamin aus Hydrochinon und Anilin[3]), wobei Phenylparamidophenol als Zwischenproduct auftritt[4]).

Eine ganz andere Ansicht über den Verlauf der Reaction entwickelt Hr. Limpricht auf S. 2912. Er glaubt, dass aus dem Molekül die »Radicale« COOH und NH_2 austreten unter Bildung von CO_2 und NH_3, und dass an die Stelle des »ausgetretenen Radicals COOH« ein Amidwasserstoff des Anilins geht.

Ich glaube, es unterliegt keinem Zweifel, dass das an die Stelle der Gruppe COOH tretende Wasserstoffatom dieser Gruppe und nicht dem Anilin entstammt.

Es ist nicht verständlich, warum Hr. Limpricht seine Theorie über den Verlauf der Reaction dadurch für bewiesen hält, dass die

---

[1]) Jahresbericht 1864, 423.
[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, diese Berichte XXII, Ref. 314.
[3]) Calm, diese Berichte XVI, 2805.
[4]) Calm, diese Berichte XVI, 2799.

Amidometaoxybenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ NH_2 & (6)\end{cases}$, welche er übrigens Amidosalicylsäure nennt, mit Anilin die gleichen Reactionsproducte liefert wie die *p*-Amidosalicylsäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (2)\\ NH_2 & (5)\end{cases}$.

---

20. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

[Zweite Abhandlung.]

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

II. Gruppe.

A.		B.	
Be	9.08		—
Mg	24.30		—
Ca	39.91		—
	—	Zn	65.10
Sr	87.30		—
	—	Cd	111.70
Ba	136.90		—
	—	Hg	199.80

Das Gewichtsverhältniss, nach welchem die Oxyde der Elemente der zweiten Gruppe der Erhitzung unterworfen wurden, ergiebt sich aus der Gleichung:

$$R''O + Mg = R'' + MgO.$$

Die Erhitzung erfolgte unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei Gruppe I beschrieben worden sind; in einzelnen Fällen wurde nicht allein das Verhalten der Oxyde, sondern auch dasjenige der Hydroxyde gegen Magnesium festgestellt.

A. Hauptgruppe.

1. Beryllium.

Berylliumoxyd wird leicht, aber ohne den Eintritt auffallender Erscheinungen von Magnesium reducirt. Wenn man 1 g eines Gemenges von 25 Theilen (1 Molekül) frisch geglühter Beryllerde und 24 Theilen (1 Atom) Magnesium der Erhitzung unterwarf, so trat, mochte diese im einseitig geschlossenen Glasrohr oder Porzellan-

schiffchen im Wasserstoffstrom vorgenommen werden, erst Dunklerfärbung, dann mit einem Male ruhiges und schwaches, aber deutlich erkennbares Erglühen ein, welches eine theilweise Verdampfung des Magnesiums zur Folge hatte. Die erkaltete Masse besass graue Farbe und zeigte unter der Lupe vollkommene Homogenität. Sie entwickelte weder mit kaltem, noch mit kochendem Wasser Wasserstoffgas, lieferte aber beim Erwärmen mit Kalilauge eine lebhafte, regelmässige und andauernde Wasserstoffentwickelung, mit Chlorwasserstoffsäure sogar eine stürmische. Auch Salpetersäure wirkte heftig darauf ein, wenn auch bei Weitem nicht so heftig, wie auf Magnesium. Auf einem Porzellandeckel an der Luft erhitzt, verbrannte die Masse unter hellem, jedoch nicht von Funkensprühen begleitetem Erglühen. Chlor wirkte in höherer Temperatur ruhig darauf ein, man erhielt ein Sublimat von Berylliumchlorid, doch blieb ein nicht unerheblicher Theil des Berylliums in Gestalt von nicht reducirt gewesener Beryllerde dabei zurück.

2. Magnesium.

Beim Erhitzen von Metalloxyden mit Magnesiumpulver im einseitig geschlossenen Glasrohr, wobei der Zutritt von etwas Luft nicht ganz zu vermeiden ist, kann man häufig die Beobachtung machen, dass sich in den obersten Zonen der erhitzten Schicht etwas Stickstoffmagnesium bildet, welches offenbar unter Mitwirkung des atmosphärischen Stickstoffs entsteht, und dessen Gegenwart sich leicht durch das Auftreten eines schwachen Ammoniakgeruchs verräth, wenn die Masse hinterher der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt wird. Es war deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch die beim Verbrennen eines Magnesiumbandes an der Luft entstehende Magnesia nicht frei von Stickstoffmagnesium sei.

Diese Vermuthung erwies sich jedoch als irrig. Ein 40 cm langes Magnesiumband wurde in einem Winkel von 45° über einer Porzellanschale entzündet und die abfallende Magnesia gesammelt. Dabei ergab sich zunächst, dass 83.3 pCt. des Magnesiums zur Verdampfung gelangt, also in Rauch aufgegangen waren, während nur 16.7 pCt. in Gestalt der bekannten weissen Asche zum Abfallen gelangten. Diese Asche war aber völlig frei von Stickstoffmagnesium, denn beim Erwärmen derselben mit Kalilauge entwickelte sich keine Spur Ammoniak.

Mischt man dagegen pulverförmiges Magnesium mit seinem gleichen Gewicht Magnesiumoxyd und trägt das Gemenge in einen schräggelegten, über der Gasflamme zum Glühen erhitzten Porzellantiegel ein, so verglimmt es mit hellem Lichte, und das Verbrennungsproduct liefert beim Erwärmen mit Kalilauge Ammoniak, es besitzt also einen Gehalt an Stickstoffmagnesium. Hieraus muss gefolgert

werden, dass die Gegenwart anderer, an der Verbrennung nicht theilnehmender, wärmebindend wirkender Körper die Entstehung von Stickstoffmagnesium beim Verbrennen des Magnesiums an der Luft begünstigt, und das würde auch die Entstehung dieser Verbindung unter den obengedachten Verhältnissen erklären.

Ein weiterer Versuch, der nur der Vollständigkeit halber vorgenommen wurde, galt der Erhitzung eines Gemenges von Magnesium und Magnesiumoxyd. Derselbe sollte Aufschluss darüber geben, ob sich hierbei vielleicht eine niedrigere Oxydationsstufe des Magnesiums, ein Magnesiumsuboxyd zu bilden vermöge, auf dessen Existenz die Arbeiten von W. Beetz [1]) hindeuten. Gemäss der Gleichung

$$MgO + Mg = Mg_2O$$

wurden 40 Theile (1 Molekül) Magnesiumoxyd mit 24 Theilen (1 Atom) Magnesium innig zusammengerieben und das in einem Porzellanschiffchen befindliche Gemenge im Wasserstoffstrom allmählich bis zum Glühen erhitzt. Die Bildung eines niedrigeren Oxydes konnte jedoch hierbei nicht beobachtet werden, vielmehr destillirte das beigemengte Magnesium unter Rücklassung der Magnesia langsam ab und setzte sich im kühleren Theile des Rohres, in welchem die Erhitzung vorgenommen wurde, in den prachtvollsten Krystallen ab. Diese Krystalle zeigten unter dem Mikroskop anscheinend hexagonale Gestalt; sie waren stark glänzend, ganz scharfkantig und ebenflächig und glichen vollendeten Modellen. Erhitzte man Magnesium ohne Beimengung von Magnesia in gleicher Weise, so liessen sich derartig schöne Krystalle nicht erhalten.

Das für diesen Versuch verwendete Magnesiumoxyd muss rein sein. Bedient man sich dazu z. B. der käuflichen Magnesia usta, so läuft mit beginnender Erhitzung durch das Gemenge eine sich rasch fortpflanzende Dunkelfärbung, welche durch die Abscheidung von Silicium aus der kieselsäurehaltigen Magnesia verursacht wird. Das mehr oder minder braun gefärbte Product zeigt dann an der freien Luft den unangenehmen Geruch des Siliciumwasserstoffs.

3. Calcium.

Das verwendete Calciumoxyd war durch Brennen von Marmor im Kalkofen dargestellt und sodann in einem Tiegel noch 10 Stunden lang bis annähernd zum Schmelzpunkte des Nickels erhitzt worden. Es war vollkommen frei von Kohlensäure.

56 Theile (1 Molekül) Calciumoxyd und 24 Theile (1 Atom) Magnesium wurden in einem warmen Porzellanmörser auf das Innigste zusammengerieben und sodann zunächst eine Probe des Ge-

[1]) W. Beetz, Pogg. Ann. 127, 45.

menges im einseitig geschlossenen Glasrohr erhitzt. Sobald Glühhitze erreicht war, begann Schwärzung einzutreten, die sich in dem Maasse fortpflanzte, als die Erhitzung vorschritt. Andere auf den Eintritt einer Reaction hindeutende Erscheinungen waren nicht zu bemerken, auch liess sich nicht beurtheilen, ob die dunkle Farbe dem Product eigenthümlich sei, oder ob sie auf die Reduction von Silicium aus dem Glase zurückgeführt werden müsse. Ein letztes Aufglühen der obersten Schicht war Folge der Bildung von etwas Stickstoffmagnesium, die sich unter solchen Verhältnissen nicht verhindern liess.

Der grössere Theil des gedachten Gemenges im Betrage von etwa 5 g wurde in Porzellanschiffchen gefüllt und im Wasserstoffstrom erst gelinde, dann bis zum vollen Rothglühen erhitzt. Hierbei zeigte sich deutlich, dass die Reductionswirkung, welche das Magnesium ausübt, nicht von Feuererscheinung, auch nicht von eigentlicher Schwärzung, sondern nur von einer Graufärbung der Masse begleitet ist. Diese Masse selbst war lose zusammenhängend, liess sich aber leicht zerdrücken. An der Luft zerfiel sie in Kurzem von selbst. Auf einem Porzellandeckel erhitzt, gerieth sie, namentlich bei directer Berührung mit der Brennerflamme, leicht zur Entzündung, dabei mit blendend röthlichweissem Lichte zu einem Gemenge von Calcium- und Magnesiumoxyd verglimmend.

In Wasser geworfen entwickelte die Masse unter Zischen und Erhitzung Wasserstoffgas und zerfiel dabei zu einem grauen Pulver, in welchem ausser Calcium- und Magnesiumhydroxyd meist noch eine geringfügige Menge freies Magnesium vorgefunden wurde. Die Wasserstoffentwicklung war eine stundenlang andauernde, so dass die Flüssigkeit nicht zur Abklärung gelangen konnte. Ganz anders als dieses Glühproduct verhielt sich ein nicht geglühtes Gemenge von Calciumoxyd und Magnesium. Es liess die darin vorhandenen Magnesiumpartikel schon mit blossem Auge erkennen, entwickelte mit Wasser nicht oder doch nur spurenweise Wasserstoff und die entstandene Flüssigkeit klärte sich deshalb rasch ab.

Mit kochendem Wasser gab die geglühte Masse eine stürmische Wasserstoffentwicklung, ebenso auch mit verdünnten Säuren; beim Aufwerfen auf rauchende Salzsäure trat sogar einmal Entzündung und Umherschleudern ein.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Reduction des Calciumoxydes durch Magnesium zwar nicht ganz aber doch nahezu vollständig erfolgt. Leider aber hat es bis jetzt nicht gelingen wollen, das in der Magnesia vertheilte Calciummetall durch eine nachfolgende Schmelzung zur regulinischen Ansammlung zu bringen. Der einzige Weg, der sich zur Erreichung dieses Zieles darzubieten schien, war die Ueberführung des Magnesiumoxyds in schmelzbares Chlormagnesium; versuchte man aber diese dadurch zu erreichen, dass man das erwähnte

Glühproduct mit Chlorammonium oder statt dessen mit salzsaurem Hydroxylamin unter einer Decke von Chlorkalium erhitzte, so trat schon bei mässiger Temperatursteigerung unter dumpfem, puffendem Geräusch und starker Dampfentwicklung starkes Aufschwellen ein und die vorher graue Mischung wurde mit einmal weiss, offenbar weil das Calcium durch das aus der Umsetzung hervorgehende Wasser stürmische Oxydation erlitt. Warf man das mit salzsaurem Hydroxylamin bereitete Gemenge in kleinen Portionen in einen rothglühenden Tiegel, so schmolz es augenblicklich, aber durch die flüssige Masse brachen reichlich gelbe Wasserstoffflammen, ein Beweis für die Richtigkeit jener Voraussetzung.

Um auch die Einwirkung des Magnesiums auf Calciumhydroxyd kennen zu lernen, wurde ein Gemenge beider der Erhitzung unterworfen. Unter der Annahme, dass der Reductionsvorgang sich hierbei nach der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + 2Mg = Ca + 2H + 2MgO$$

vollziehen werde, wendete man auf 74 Theile (1 Molekül) bei 120° getrockneten Calciumhydroxyds 48 Theile (2 Atome) Magnesium an.

Beim Eintragen von 1 g dieses Gemenges in einen glühenden Porzellantiegel erfolgte vollkommen geräuschlos und rasch vorübergehend das Auftreten einer gelbrothen, blendend leuchtenden Flammenerscheinung.

Nahm man die Erhitzung von 2—3 g des Gemisches in einem Probircylinder derart vor, dass man nach einigem Vorwärmen die Erhitzung an einer Stelle bis zum beginnenden Glühen steigerte, so schoss unter schwachem Geräusch, im Uebrigen aber völlig gefahrlos, eine lange glänzende, prächtig gelbroth gefärbte Flamme aus der Rohrmündung, welcher eine weisse Rauchwolke folgte, wobei ein Theil der Substanz unverändert fortgeschleudert wurde. Der im Rohr verbliebene graugefärbte Rückstand entwickelte mit Wasser lebhaft Wasserstoff, enthielt also viel Calcium, doch war die Reduction offenbar keine vollkommene. Minderte man den Magnesiumzuschlag auf die Hälfte ab, um zu ermitteln, ob nach dem Vorgange

$$Ca(OH)_2 + Mg = 2H + CaO + MgO$$

nur Wasserstoff, aber kein Calcium frei werden würde, so verlief beim Erhitzen die Reduction ebenfalls unter Flammenbildung, aber minder lebhaft, doch enthielt auch in diesem Falle der Rückstand eine namhafte Menge metallisches Calcium.

Der Ausfall dieser Versuche, von denen sich namentlich der erste als eben so schönes wie instructives Vorlesungsexperiment verwerthen lässt, deutet darauf hin, dass das Magnesium sich der beiden im Calciumhydroxyd vorhandenen Sauerstoffatome mit der nämlichen Energie bemächtigt, Calcium wie Wasserstoff gleichzeitig zur Ab-

scheidung bringend; er liefert ferner den Hinweis darauf, dass das Magnesium auch das Oxyd des Wasserstoffs, das Wasser, allein mit Lebhaftigkeit zu reduciren im Stande sein müsse, ja dass diese Reduction wahrscheinlich mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgen würde, wenn man im Stande wäre, das leicht verdampfbare Wasser damit bis zum beginnenden Glühen zu erhitzen. In der That vermag Magnesium in einem Strom von Wasserdampf zu verbrennen; hiervon kann man sich überzeugen, indem man Magnesiumpulver in ein Porzellanschiffchen bringt, dieses in eine Verbrennungsröhre schiebt, dann unter Ueberleiten von Wasserstoff zum gelinden Glühen erhitzt und sodann die Erhitzung auf eine in einem zweiten Schiffchen vorgelegte wasserabgebende Substanz, z. B. Calciumchlorid, ausdehnt. Sowie sich dem Strome des Wasserstoffs Wasserdampf beigesellt, geräth das Magnesium in lebhaftes Aufglühen und ist in Kurzem in Oxyd verwandelt. Dabei steigt die Temperatur so hoch, dass ein Theil des Magnesiums verdampft, doch vermag dieses die sonst beobachtete reducirende Einwirkung auf die Kieselsäure des Glases durchaus nicht zu äussern, es erfolgt keine Bräunung durch Siliciumausscheidung, sondern der Magnesiumdampf verbrennt vollkommen zu Magnesia, welche sich dann als weisser Beschlag hinter dem Schiffchen ablagert.

4. Strontium.

Die Versuche über die Reducirbarkeit des Strontiumoxyds durch Magnesium setzten vor Allem voraus, dass jenes vollkommen frei von jedem Rückhalt an Nitrat, oder richtiger wohl Nitrit, sei. Das war bei dem käuflichen, im Uebrigen genügend reinen Präparate nicht der Fall, wohl aber nachdem man dieses mehrere Stunden lang in einer Muffel mit Steinkohlenfeuerung heftiger Weissglühhitze ausgesetzt hatte, wobei Aufnahme von Kohlensäure aus den Verbrennungsgasen nicht nachzuweisen war.

Ein Gemenge von 103 Theilen (1 Molekül) Strontiumoxyd und 24 Theilen (1 Atom) Magnesiumpulver gab beim Eintragen in einen glühenden Tiegel eine schöne, blendend rothes Licht verbreitende Glüherscheinung, hervorgerufen durch das Wiederverbrennen des reducirten Strontiums. Erhitzte man das Gemenge in der einseitig geschlossenen Glasröhre erst gelinde, dann mit voller Brennerflamme, so trat, sobald die Schmelztemperatur des Glases erreicht war, eine wenig auffällige, sich sehr ruhig und langsam weiter verbreitende Glüherscheinung auf. Nach dem Erkalten konnte man die Glashülle durch sanfte Hammerschläge beseitigen und erhielt so einen dunkelfarbigen, ziemlich fest gefritteten Cylinder, bestehend aus einem innigen anscheinend homogenen Gemenge von Magnesiumoxyd und metallischem Strontium. Ein solcher Cylinder lässt sich an der Brennerflamme

entzünden und glimmt dann freiwillig mit intensiv rothem Lichte weiter, dabei weisse Farbe annehmend und seinen Zusammenhang behaltend. Weitaus schöner, geradezu blendend, wird die Glüherscheinung, wenn man ein Stück der gefritteten Masse auf eine stark erhitzte Unterlage, z. B. einen glühenden Porzellandeckel bringt.

Mit kaltem Wasser giebt die Masse eine sehr lebhafte Wasserstoffentwicklung, beim Einwerfen in heisses Wasser oder in verdünnte Salzsäure erfolgt stürmisches Aufkochen. Befeuchtet man ein solches Stäbchen mit wenig Wasser, so tritt starkes Zischen und heftige Erhitzung ein, so dass man sich hüten muss, dasselbe mit nassen Fingern anzufassen. Das ganze Verhalten deutet darauf hin, dass die Reduction des Strontiums, obwohl sie erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur erfolgt, eine sehr vollkommene ist, aber leider hat es auch hier auf keine Weise gelingen wollen, das abgeschiedene Metall von der beigemengten Magnesia zu befreien und es in reguliniechen Zustand überzuführen. Mit ziemlicher Heftigkeit vollzieht sich die Reduction des Strontiumhydroxyds durch Magnesium. Das angewendete, nahezu kohlensäurefreie Strontiumhydroxyd war zunächst im Silbertiegel geschmolzen und dann gepulvert worden. 121 Theilen (1 Molekül) desselben mengte man 48 Theile (2 Atome) Magnesium bei und erhitzte sodann 2 g des Gemenges unter langsamer Temperatursteigerung im Probircylinder. Noch bevor Glühhitze erreicht war, trat eine ziemlich heftige Verpuffung ein. Unter Entwicklung purpurrothen, glänzenden Lichtes wurde der Glascylinder zertrümmert und sein Inhalt brennend umhergeworfen, wobei sich das Verbrennungsproduct als weisser, wolliger Staub in der Luft verbreitete. Soweit die Substanz nicht zur Verbrennung gelangt war, entwickelte sie beim Eintragen in Wasser heftig Wasserstoffgas. Die Reaction verläuft also hier in ähnlicher Weise wie beim Calciumhydroxyd, nur vollzieht sie sich mit ungleich grösserer Lebhaftigkeit, und es scheint deshalb nicht ausgeschlossen, dass Gemenge von Magnesium und Strontiumhydroxyd, vielleicht auch solche mit Strontiumoxyd, in der Feuerwerkerei Anwendung finden könnten.

5. Baryum.

Käufliches Baryumoxyd erwies sich als nicht frei von salpetrigsaurem Salz; setzte man es in der Muffel längere Zeit hoher Temperatur aus, so wurde dieses zwar zerstört, aber das Präparat nahm Kohlensäure auf und war deshalb nicht brauchbar. Es wurde deshalb reines salpetersaures Baryum löffelweise in einen glühenden Platintiegel eingetragen, der dabei geopfert werden musste, und die Masse, nachdem das Aufschäumen vorüber war, über dem Gasgebläse zum Weissglühen erhitzt, bis sie keine Reaction auf Salpetersäure mehr zeigte. Es liess sich dies nur durch Erhitzung verhältnissmässig

kleiner Quantitäten erreichen. Zu den nachfolgenden Versuchen wurde nur derjenige Theil des Baryumoxydes verwendet, welcher nicht mit der stark angegriffenen Wandung des Platintiegels in Berührung gekommen war.

150 Theile (1 Molekül) Baryumoxyd wurden mit 24 Theilen (1 Atom) Magnesiumpulver innig gemischt. Beim Eintragen dieses Gemenges in einen rothglühenden Porzellantiegel erglühte die Masse unter Verbreitung eines intensiven gelblichen Lichtes, indem das reducirte Baryum sogleich wieder zur Verbrennung gelangte. Als 2 g des Gemenges in der einseitig geschlossenen Glasröhre erhitzt wurden, trat eine ziemlich heftige Reaction ein, eine helle Glüherscheinung lief rasch durch die ganze Masse, und ein Theil derselben wurde aus der Rohrmündung herausgeschleudert, um dabei mit gelber Flamme zu verbrennen. Innerlich zeigte sich die Röhre mit einem grauen Staub beschlagen, der beim Einbringen in Wasser eine heftige Wasserstoffentwicklung verursachte.

Bei einem anderen Versuche begann man das Erhitzen der vorgewärmten Masse mit voller Brennerflamme nicht von unten, sondern in etwa zwei Dritteln der Höhe der Glasrohrfüllung. Auch hier trat unter zischendem Geräusch und theilweisem Fortschleudern der Masse eine lebhafte, sich rasch nach unten fortpflanzende Glüherscheinung ein, und zuletzt wurde der Boden des Rohrs mit schwachem Knall abgesprengt.

Die erkaltete Masse war dunkelgrau und schwach gesintert, doch zerfiel sie in der feuchten Luft ziemlich rasch zu Pulver. Erhitzte man sie auf einer Porzellanunterlage, so trat Verglimmen ohne besonders intensive Lichtentwicklung ein, aber auch schon beim Zerschlagen der Glasröhre zeigte sich nicht selten Funkenbildung. Mit wenig Wasser zischte die Masse, und beim Anfassen derselben mit feuchten Fingern konnte man sich verbrennen; trug man sie in eine grössere Wassermenge ein, so erfolgte lebhafte, ziemlich lange nachhaltende Wasserstoffentwicklung, und warf man sie in heisses Wasser oder in verdünnte Säuren, so trat heftiges Aufkochen ein. Die Ueberführung des in der Magnesia vertheilten Baryums in regulinischen Zustand wollte ebensowenig gelingen, wie beim Strontium und Calcium.

Baryumhydroxyd ähnelt in seinem Verhalten gegen Magnesium dem Strontiumhydroxyd. Ein Gemenge von 171 Theilen (1 Molekül) frischgeschmolzenem Baryumhydroxyd und 48 Theilen (2 Atomen) Magnesium wurde in der Quantität von 3 g in einem Probircylinder erst gelinde, dann mit voller Brennerflamme erhitzt. Es trat starke Verpuffung ein, die Masse wurde mit Heftigkeit, jedoch ohne dass Zertrümmerung des Glasrohrs stattfand, fortgeschleudert und verbrannte

an der Luft mit heller Flamme unter Verbreitung eines weissen, das Zimmer dicht anfüllenden Rauches. Das Verbrennungsproduct wurde als weisser, lockerer Staub weit umhergestreut, die Innenwand des Rohres aber zeigte sich mit einem grauen Staube beschlagen, der mit Wasser lebhaft Wasserstoff entwickelte.

B. Nebengruppe.

1. Zink.

Beim Erhitzen von 0.5 g eines Gemenges von 81 Theilen (1 Molekül) Zinkoxyd und 24 Theilen (1 Atom) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr trat mit eben beginnendem Glühen eine lebhafte, von mässigem, dumpfem Knall begleitete Reaction ein, und aus der Rohrmündung schoss mit Heftigkeit eine blauweisse, leuchtende Zinkflamme, welche eine weisse Dampfwolke hinterliess. Das Glasrohr erlitt totale Zertrümmerung.

2. Cadmium.

1 g eines Gemenges von 128 Theilen (1 Molekül) Cadmiumoxyd und 24 Theilen (1 Atom) Magnesium wurde im einseitig geschlossenen Glasrohr erhitzt. Schon bei mässiger Temperatursteigerung trat eine lebhafte, sich unter zischendem Geräusch rasch fortpflanzende Glüherscheinung ein, doch wurde die Masse nicht aus dem Rohr herausgeschleudert. Die Innenwandung des letzteren war ihrer ganzen Länge nach mit einem grauen Beschlag von metallischem Cadmium bedeckt.

3. Quecksilber.

Beim Erhitzen von 1 g eines Gemenges von 216 Theilen (1 Molekül) Quecksilberoxyd und 24 Theilen (1 Atom) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr erfolgte eine heftige schussartige Verpuffung, begleitet von dumpfem Knall und glänzender Verbrennungserscheinung, nach welcher sich das Aufsprühen einzelner Magnesiumpartikel innerhalb des offenbar mit Sauerstoffgas gefüllten Rohres zeigte. Das Glasrohr war unversehrt geblieben und zeigte sich seiner ganzen Länge nach mit einem glänzenden Quecksilberspiegel überzogen. Der Rückstand bestand aus weisser, lockerer Magnesia.

Es möge nun auch hier zur Erlangung besseren Ueberblicks eine Zusammenstellung des wesentlichsten Verhaltens folgen, welches die Oxyde beziehentlich die Hydroxyde der Elemente der zweiten Gruppe dem Magnesium gegenüber zeigen:

Hauptgruppe. Oxyde RO.	Nebengruppe. Oxyde RO.
Be 9.08. Ruhig verlaufende, von dunkler Färbung und schwachem, aber deutlich sichtbarem Erglühen begleitete, unvollkommene Reduction.	—
Mg 24.30. Keine Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe.	—
Ca 39.91. Ruhig und fast unmerkbar verlaufende, nur von Graufärbung, nicht aber von Glüherscheinung begleitete, fast vollkommene Reduction.	—
—	Zn 65.10. Explosionsartig verlaufende, von Knall, Flammenbildung und Fortschleudern der Masse begleitete Reduction.
Sr 87.30. Wenig auffällige, sich ruhig und langsam durch die Masse fortpflanzende Glüherscheinung. Anscheinend vollkommene Reduction.	—
—	Cd 111.70. Lebhafte, unter zischendem Geräusch, nicht aber unter Fortschleudern der Masse verlaufende, mit vollkommener Reduction verbundene Glüherscheinung.
Ba 136.90. Ziemlich heftige Reaction, begleitet von lebhaftem Aufglühen und theilweisem Fortschleudern der Masse. Vollkommene oder doch sehr weitgehende Reduction.	—
—	Hg 199.80. Heftige, schussartige Verpuffung, begleitet von Knall und Flammenbildung, sowie vollkommener Verdampfung des Quecksilbers.

Somit zeigt die bei der Reduction der Oxyde der die Hauptgruppe bildenden Elemente durch Magnesium eintretende Reaction:

von Be zu Mg Abminderung zu Null,
» Mg » Ca schwache Steigerung,
» Ca » Sr mässige Steigerung,
» Sr » Ba bedeutende Steigerung.

Diese Steigerung steht, vom Magnesium ab gerechnet, im geraden Verhältniss zum Anwachsen des Atomgewichtes.

Verdampfung der reducirten Metalle findet nicht statt.

Bei Anwendung der entsprechenden Hydroxyde treten die Reductionserscheinungen mit erhöhter Lebhaftigkeit auf.

Die Reduction der Oxyde der der Nebengruppe zugehörigen Elemente durch Magnesium verläuft im Allgemeinen sehr lebhaft, ja mit Heftigkeit und zeigt:

von Zn zu Cd bedeutende Abminderung,
» Cd » Hg bedeutende Steigerung.

Die freigewordenen Metalle erleiden unter dem Einfluss der Reactionswärme gänzliche oder fast gänzliche Verdampfung.

Freiberg (Sachsen), im Januar 1890.

Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

---

21. Friedrich Kehrmann: Ueber die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Moleculargrösse der Substituenten.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Obwohl bereits eine Anzahl von Beobachtungen vorliegt, welche diese Abhängigkeit sehr deutlich zeigen, so ist doch bisher meines Wissens von keiner Seite der Versuch gemacht worden, das zu Grunde liegende Gesetz aufzusuchen und zu formuliren.

Die unmittelbare Anregung zu einer Umschau in der Literatur nach Beobachtungen, welche diese Abhängigkeit zu illustriren geeignet scheinen, hat mir die Auffindung der Regeln gegeben, welche für die

Bildung der Oxime von Parachinonen maassgebend sind[1]). Im Verlaufe der citirten Untersuchungen hat sich mir der Einfluss der Moleculargrösse auf den Vorgang der Substitution so deutlich gezeigt, dass ich an der fundamentalen Bedeutung dieses Factors für das Verständniss der Substitutionserscheinungen nicht länger zweifeln konnte.

Die bei den Chinonoximen beobachteten Thatsachen schienen insbesondere darauf hinzudeuten, »dass eine angenäherte Proportionalität zwischen der Moleculargrösse des bereits im Molekül vorhandenen Substituenten und der Leichtigkeit der Substitution herrsche, so zwar, dass eine Substitution um so leichter vor sich gehe, je kleiner das Molekül des den Ort des Austausches vermöge seiner Stellung beherrschenden Substituenten ist«.

Zu der gleichen Vorstellung gelangt man auch bei der Lectüre einiger Versuchsreihen, welche auf Anregung von V. Meyer ausgeführt worden sind. Ich habe mich deswegen entschlossen, nachzusehen, ob die bisher bekannten und in der Literatur zerstreuten Thatsachen genügendes Material zur Bestätigung und vielleicht genaueren Kenntniss des vermutheten Gesetzes zu liefern vermöchten.

In der That gelangt man beim Studium der Substitutionsvorgänge, besonders in der aromatischen Reihe, bald zu der Ueberzeugung, dass die schon länger bekannten sogenannten Orientirungsregeln ebensowohl durch die Moleculargrösse, wie durch das Affinitätsgesetz beherrscht werden.

Von vornherein konnte man hoffen, dass der Einfluss der Moleculargrösse besonders dann deutlich werden würde, wenn der Einfluss des Negativitätsgrades in Folge der in dieser Beziehung ähnlichen Natur der Substituenten zurücktreten oder nahezu gleich Null werden würde, oder auch, wenn die beiden Einflüsse sich im entgegengesetzten Sinne geltend machten, wo dann das Ueberwiegen des einen oder anderen den Prozess der Substitution beeinflussen musste.

Im Folgenden sind eine Reihe von Thatsachen und Ueberlegungen angeführt, welche für das Gesagte beweisend scheinen.

A. Substitution des Kernwasserstoffs.

Betrachten wir zunächst die Substitution des Wasserstoffs in den Monoderivaten des Benzols von dem neuen Gesichtspunkte, so ist klar, dass bei den mit Vorliebe in Metastellung orientirenden Substituenten: Nitro, Sulfo, Carboxyl, Aldehyd, Cyan u. s. w., sich ein Einfluss der Moleculargrösse nur in soweit zeigen kann, als nachgewiesen werden kann, dass diese Substituenten die Metastelle direct beeinflussen. Es scheint nun, als ob besagte Gruppen gerade deswegen in Metastellung

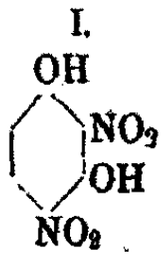
[1]) Siehe besonders Journ. für prakt. Chem. (II), 40, 257, sowie No. 8 des Tagblatts der 62. Naturforscher-Versammlung »Heidelberg«.

dirigiren, weil dieser Ort sich ihrem Einflusse am meisten entzieht. Da nämlich durch directe Substitution ins Nitrobenzol nichts eingeführt werden kann, was die Nitrogruppe vor dem im Bereiche ihres Einflusses befindlichen Wasserstoff bevorzugt, so widersetzt sich dieselbe dem Austausch des mehr beeinflussten Ortho- und Parawasserstoffs mehr, als dem Austausch des Metawasserstoffs, welcher in Folge dessen noch am leichtesten substituirt wird. Hiermit ist in Uebereinstimmung, dass Nitrobenzol, Benzoësäure, Benzonitril u. s. w. überhaupt ziemlich schwierig direct substituirt werden, so dass ein gradueller Unterschied in der Leichtigkeit der Substitution, worin sich vielleicht der Einfluss der Moleculargrösse zeigen könnte, mit Sicherheit aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht abgeleitet werden kann.

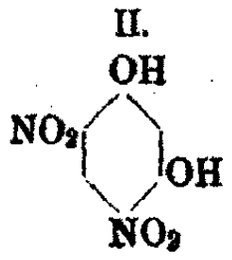
Wesentlich günstiger liegt schon die Sache, wenn wir das Verhalten der Monoderivate mit Substituenten I. Klasse, welche in Ortho- und Parastellung dirigiren, betrachten. Die Annahme kann als erlaubt gelten, dass die Orthosubstituenten einen mehr unmittelbaren, wohl zum Theil durch Affinitätsbeziehungen bedingten Einfluss auf einander ausüben, als die Parasubstituenten. (Eine grosse Menge von Thatsachen scheint dies zu beweisen, ich erinnere nur an die Anhydridbildungen und Condensationen.) Etwas Aehnliches scheint für den mechanischen Einfluss der Moleculargrösse zu gelten, denn Orthoderivate bilden sich um so leichter, je kleiner der orientirende Substituent ist. Phenol und Anilin geben Ortho- und Paranitrophenol, Ortho- und Paranitroanilin, Ortho- und Paraphenolsulfosäure.

Vergrössert sich die Hydroxyl- oder Amidogruppe durch Aetherificirung oder Esterbildung, so tritt die Bildung der Orthoproducte in den Hintergrund. Phenetol und Acetanilid geben bromirt, sulfonirt oder nitrirt fast ausschliesslich Paraderivate. Resorcin liefert direct nitrirt das unsymmetrische Dinitroderivat mit Ortho- und Parastellung der Nitrogruppen (Formel I), während Resorcindiacetat das symmetrische Diparaderivat (Formel II) liefert.

I.



II.



Man benutzt bekanntlich häufig die Acetylirung, um durch Substitution Paraderivate zu erzeugen. Aehnliches lässt sich in Menge anführen.

Von den mehrfachen Substitutionsproducten des Benzols erscheinen zur Prüfung der Frage besonders diejenigen Diderivate geeignet, welche zwei im Negativitätsgrad nahezu gleiche, aber in der Moleculargrösse verschiedene Gruppen enthalten, oder solche, in denen sich beide

Factoren, Moleculargrösse und Negativitätsgrad, entgegenwirken. Im Hinblick auf Fälle der ersten Art habe ich mein Augenmerk besonders auf die homologen Benzolkohlenwasserstoffe mit zwei verschiedenen Alkylresten gelenkt und Folgendes gefunden:

Obwohl eine ziemliche Zahl von Untersuchungen über Nitrirung, Bromirung, Sulfonirung von geeigneten Kohlenwasserstoffen vorliegt, mangelt ihnen grossentheils gerade dasjenige Moment, welches für unseren Fall wesentlich ist. Es ist zwar häufig die gleichzeitige Bildung zweier Monosubstitutionsproducte neben einander beobachtet worden, jedoch nicht genügend Rücksicht auf das Mengenverhältniss genommen, in welchem die Isomeren auftreten.

In sehr vielen Fällen ist überhaupt nur ein Product isolirt worden, wo das gleichzeitige Auftreten zweier Isomeren mindestens wahrscheinlich ist, und zudem nicht einmal die Constitution des einen rein dargestellten Derivats bestimmt worden.

Nur in wenigen Fällen genügt das Beobachtungsmaterial, um sich ein annäherndes Urtheil über die Ausbeuten zu bilden und ziehe ich aus den nachstehend angeführten Thatsachen den Schluss:

I. Bei der Substitution der Benzolhomologen mit zwei verschiedenen Alkylresten geht der eintretende Substituent mit Vorliebe in Orthostellung zu demjenigen Radical, welches die kleinere Moleculargrösse besitzt. Paraäthyltoluol ($CH_3 : C_2H_5 = 1 : 4$) liefert ein Monobromderivat ($CH_3 : Br : C_2H_5 = 1 : 2 : 4$). Remsen, Morse, diese Berichte XI, 225.

Beim Sulfoniren des Paracymols ($CH_3 : C_3H_7 = 1 : 4$) entsteht vorwiegend die α-Säure, Claus-Cratz, diese Berichte XIII, 901, welche nach Jacobsen Sulfo in Orthostellung zum Methyl enthält, neben wenig der β-Säure.

Das Gleiche gilt wahrscheinlich von der Nitrirung und Bromirung des Paracymols (Landolph, diese Berichte V, 267; Kelbe, Warth, Ann. Chem. Pharm. 221, 161).

Das Paraisocymol ($CH_3 : CH(CH_3)_2 = 1 : 4$) liefert durch Sulfonirung vorwiegend α-Säure ($CH_3 : SO_2OH : C_3H_7 = 1 : 2 : 4$), Jacobsen, diese Berichte XII, 431.

Beim Bromiren und Sulfoniren des Metaisocymols gehen beide Substituenten vorwiegend in Orthostellung zum Methyl und in Parastellung zum Isopropyl ($CH_3 : Br : C_3H_7 = 1 : 2 : 5$), Kelbe, diese Berichte XV, 40.

Die angeführten Beispiele werden sich bedeutend vermehren lassen, sobald die weiter oben betonten, den bisherigen Arbeiten anhaftenden Mängel durch erneute eingehendere Versuche beseitigt sind.

II. Als Fälle der zweiten Art haben sich besonders die Nitrirungsresultate der Dihalogenbenzole mit 2 verschiedenen Halogen-Atomen erwiesen, welche von Körner erhalten worden sind. Obwohl die

Negativität der Halogene vom Chlor zum Jod hin abnimmt, zeigt sich der Einfluss der in der gleichen Richtung steigenden Atomgrösse hinreichend, um die Wirkung der Negativität nicht nur aufzuheben, sondern sogar zu überwinden. Einige Beispiele werden dies beweisen.

Metachlorbrombenzol liefert nach Körner, J. 1875, 325, wahrscheinlich ein Gemenge der beiden isomeren Mononitroderivate, jedoch vorwiegend das Isomere mit der Stellung ($Cl : NO_3 . Br = 1 : 2 : 5$). Die Nitrogruppe tritt also lieber in Orthostellung zum zwar negativen, aber weit kleineren Chlor und in Parastellung zum positiven, aber grösseren Brom, als umgekehrt, während man von der Wirkung der Negativität allein das Gegentheil erwarten müsste. Parachlorbrombenzol liefert ferner beim Nitriren vorwiegend den Körper ($Cl : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4$), also ebenfalls Nitro in Orthostellung zum Chlor.

Durch Nitriren von Parachlorjodbenzol entsteht nach Körner eine mit der Verbindung ($Cl : NO_2 : J = 1 : 3 : 4$) wahrscheinlich isomere Substanz, also wohl ohne Zweifel der Körper ($Cl : NO_2 : J = 1 : 2 : 4$). Ist Körner's Annahme der Verschiedenheit richtig, so bevorzugt die Nitrogruppe auch Chlor vor Jod.

Ich möchte zu Vorstehendem bemerken, dass die für die Substitution der Kohlenwasserstoffe weiter vorn bereits angeführten Fälle von dem Augenblick an auch hierher gehören, wo nachgewiesen wird, dass auch bei den Alkylresten die Negativität vom Methyl zum Aethyl, Propyl u. s. w. hin abnimmt, dass also die grösseren Alkoholradicale positiver sind, wie Methyl. Ein Vergleich der Ameisensäure mit der Essigsäure, Propionsäure, Stearinsäure, würde entschieden dafür sprechen.

Soviel einstweilen über Substitution des Kernwasserstoffs in aromatischen Verbindungen. Ich zweifle nicht, dass eine Anzahl der als mehr oder weniger abnorm verlaufend bekannten Substitutionen vollkommen erklärt oder doch dem Verständniss näher gerückt wird, sobald der sich als Massenwirkung geltend machende, rein mechanische Einfluss der Moleculargrösse mehr als bisher neben den Affinitätswirkungen in's Auge gefasst wird.

Es sollen nunmehr einige zukünftige Forschungsgebiete beleuchtet werden, welche bisher kaum Beachtung fanden, obwohl eine einfache Ueberlegung zeigt, dass gerade sie uns in besonders eindringlicher Weise von der Molecular-Massenwirkung Rechenschaft geben müssen. Es sind dies diejenigen Fälle, wo nicht der Kernwasserstoff, sondern zwei oder mehrere an sich gleichartige, aber vermöge ihrer Stellung zu den übrigen Substituenten verschiedenwerthige Atome oder Atomgruppen durch Substitution einzeln der gleichen Veränderung unterliegen können. Zur näheren Erläuterung diene folgendes Beispiel:

Im Hydrochinon, $C_6H_4(OH:OH) = (1:4)$, sind die beiden Hydroxyle unter sich gleichwerthig. Deswegen kann es nur einen Monoäthyläther, ein Monacetat geben. Dies trifft jedoch ausnahmslos nicht mehr zu für alle monosubstituirten Hydrochinone. Hydrotoluchinon kann zwei isomere Monalkyläther geben. Die Existenz zweier Monomethyläther ist in der That nach Nietzki[1]) mehr als wahrscheinlich. Die Moleculargrösse des Substituenten (hier der Methylgruppe) wird ohne Zweifel das Mengenverhältniss der isomeren Alkyläther bestimmen, und es ist a priori wahrscheinlich, dass vorwiegend die dem Methyl nicht benachbarte Hydroxylgruppe ätherificirt wird.

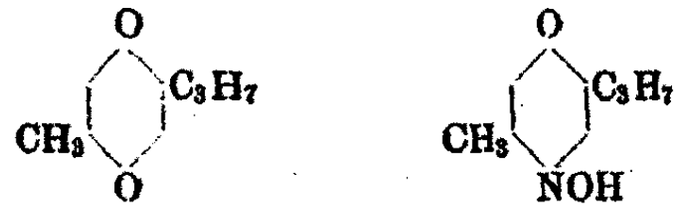
Eine Verschiedenwerthigkeit der Hydroxylgruppe ist ferner vorhanden bei allen metadisubstituirten Hydrochinonen, bei den Ortho- und Para-Diderivaten mit zwei verschiedenen Substituenten und bei allen Triderivaten.

Das Gleiche gilt für die homologen Brenzkatechine und Resorcine und eine Unzahl anderer Benzolderivate. Von den in Betracht kommenden Gruppen sind Hydroxyl, Amido, Carboxyl, die Sulfogruppe und der Chinonsauerstoff der Veränderung ihrer Natur durch Veresterung, Aetherificirung, Oximirung u. s. w. fähig; ferner die Alkylreste, insofern sie durch Substitution oder Oxydation betroffen werden. Wie man sieht, eröffnet sich hier der experimentellen Forschung ein weites Feld.

Dass das Gesagte insbesondere für den Ersatz des Chinonsauerstoffs durch Isonitroso gilt, glaube ich bereits bewiesen zu haben. Ich will daher an dieser Stelle nur noch einen Fall anführen, der sich meiner Aufmerksamkeit entzogen hatte, und verweise im Uebrigen auf meine, diesen Gegenstand behandelnden früheren Veröffentlichungen[2]).

Es war mir nämlich bisher entgangen, dass das Thymochinon I

I. II.



eine sehr schöne Illustration für den die Substitution erschwerenden Einfluss der Moleculargrösse liefert. Dasselbe giebt nämlich mit Salzsäurehydroxylamin nur ein Monoxim II, welches identisch mit dem durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf Thymol erhaltenen Nitrosothymol ist[3]).

Es wird also am leichtesten das neben Methyl befindliche Sauerstoffatom durch NOH ersetzt. Erst durch längeres Behandeln mit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 215, 161.

[2]) Journ. für prakt. Chem. (II), 40, 257.

[3]) Goldschmidt und Schmidt, diese Berichte XVII, 2061.

viel überschüssigem Hydroxylamin wird auch unter Bildung des Dioxims das neben Propyl befindliche Sauerstoffatom ausgetauscht.

Schliesslich möchte ich mir hier eine Bemerkung zu der kürzlich erschienenen Arbeit von E. Noelting »Zur Kenntniss der Rosanilinbildung« [1]) gestatten.

Noelting erörtert die constitutionellen Bedingungen, unter denen aromatische Monamine zur Rosanilinfarbstoffbildung befähigt sind. Er betont, dass diejenigen Monamine, welche 1 oder 2 Alkyle in Metastellung zum Amido enthalten, keine Rosanilinfarbstoffe liefern, und bemerkt mit Bezug hierauf wörtlich:

»Weshalb aber diese letzteren, mit einem Amin der ersteren Categorie [2]) zusammen oxydirt, kein »Fuchsin« liefern, lässt sich bis jetzt nicht erklären«.

Betrachtet man diese bei der Rosanilinbildung gemachten Erfahrungen vom Standpunkte des Einflusses der Moleculargrösse aus, so erscheinen sie mit einem Schlage erklärt. Die in Metastellung zum NH_2 befindlichen Gruppen sind in Orthostellung zu dem an der Condensation betheiligten, zur Amidogruppe in Parastellung befindlichen Wasserstoff, und üben in Folge dessen einen, den Austausch desselben verhindernden Einfluss aus. Es lässt sich vorhersagen, dass auch andere Gruppen in ähnlicher Weise wirken werden, wenn sie sich an entsprechender Stelle befinden, jedoch scheint es mir nicht undenkbar, dass es vielleicht dennoch einmal gelingt, die »Fuchsin«-Bildung wenigstens bei denjenigen Aminen zu beobachten, in welchen sich nur 1 Alkylrest in Orthostellung zum angreifbaren Parawasserstoff befindet, sobald man die zur Durchführung des Processes geeigneten Bedingungen aufgefunden hat.

Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass die vorstehende Erörterung die Fachgenossen zum weiteren Eingehen auf die Frage nach der Wirkung der Moleculargrösse auf die Substitutionsvorgänge und zur Mittheilung eigener Beobachtungen auf diesem Gebiete veranlassen möchte.

Coblenz, den 25. Januar 1890.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2061.

[2]) Unter Aminen der ersten Categorie sind diejenigen mit zum amidoparaständigen Methyl, z. B. Paratoluidin, verstanden.

22. E. W. Allen und B. Tollens: Notiz über Xylose und Holzgummi aus Stroh und anderen Materialien.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft (mit Wheeler[1]) den Koch'schen Holzzucker oder die Xylose hergestellt und auf die beiden Eigenschaften, welche die Xylose mit der Arabinose theilt, mit Säure viel Furfurol und mit Phloroglucin und Salzsäure beim Erwärmen Rothfärbung zu geben, hingewiesen.

Obige Reactionen der Penta-Glycosen zeigen nun noch manche anderen Rohmaterialien der Natur, und es schien nicht unwichtig, zu versuchen, ob aus diesen Materialien stets Xylose oder Arabinose herzustellen ist, ferner, welche dieser Verbindungen entsteht, und ob man auf diese Weise über die Natur der sog. »stickstofffreien Extractstoffe« Aufschluss erhalten kann.

Einstweilen haben wir uns ausser mit dem Buchenholz mit Weizenstroh, mit Loofah und mit Kirschbaumholz beschäftigt und zwar mit dem Stroh besonders, nachdem uns Hr. Dr. F. Lehmann in Göttingen mitgetheilt hatte, dass das Stroh beim Destilliren mit Säure viel Furfurol liefert.

Loofah und besonders Kirschbaumholz und Stroh geben beim Extrahiren mit Natronlauge und Fällen des Extractes mit Alkohol Gummi (das Stroh gab 16 pCt. Rohgummi), und das Gummi aus Stroh hat uns bei der Hydrolyse Xylose mit ihren bekannten Eigenschaften geliefert.

Wir haben uns weiter mit Ausbildung der Methode der Destillation der betr. Substanzen mit Säure beschäftigt und bestätigt gefunden, dass die Furfurolbildung regelmässiger und mit weniger grossen Schwankungen verläuft, wenn Salzsäure statt Schwefelsäure verwandt wird.

Ueber diese und einige ähnliche Gegenstände hoffen wir, bald ausführlich berichten zu können.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1046.
Ann. Chem. Pharm. 254, 304.

23. R. Nietzki und B. Pollini: Ueber Nitrotoluidinsulfosäuren.

(Eingegangen am 27. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die früheren Arbeiten von Nietzki und Benckiser[1]), sowie Nietzki und Lerch[2]), haben wir die dort beschriebene Nitrirungsmethode acetylirter Amidosulfosäuren auf einige Toluidinsulfosäuren ausgedehnt, und erlauben uns, die Resultate dieser Arbeit der Gesellschaft vorzulegen.

Orthotoluidinsulfosäure: $N\overset{1}{H_2}C\overset{2}{H_3}HS\overset{4}{O_3}$.

Diese Säure, welche leicht nach der von Neville und Winther angegebenen Methode durch Erhitzen von Orthotoluidin und der berechneten Schwefelsäuremenge zu erhalten ist, wurde durch Behandlung ihres Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid acetylirt und in der früher beschriebenen Weise in schwefelsaurer Lösung nitrirt.

Das rohe Acetylirungsproduct kann dabei direct in concentrirter Schwefelsäure (etwa dem Zehnfachen des angewandten Natriumsalzes) gelöst werden. Beim Eintragen der Salpetersäure wurde die Temperatur auf ca. + 5° gehalten. Die auf Eis gegossene Mischung schied selbst bei längerem Stehen die Nitrosulfosäure nicht ab, es musste daher zur Darstellung eines Kalk- oder Barytsalzes Zuflucht genommen werden.

Letztere wurden nach bekannter Methode in das Kaliumsalz verwandelt, und die ziemlich concentrirte Lösung desselben mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Das Kaliumsalz wurde so in orangegelben, in reinem Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten.

Die Analyse zeigte, dass durch obige Behandlung die Acetylgruppe völlig entfernt war und ein nitrotoluidinsulfosaures Kalium, von der Formel $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\\NO_2\end{cases}-SO_3K$ vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	31.00	31.38	—	—	—	pCt.
H	2.95	2.83	—	—	—	»
N	10.37	—	10.45	—	—	»
S	11.80	—	—	11.63	—	»
K	14.40	—	—	—	14.69	»

Aus den concentrirten Lösungen des Salzes scheiden Mineralsäuren die freie Sulfosäure in hellgelben Nädelchen ab.

---

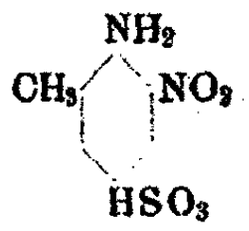
[1]) Diese Berichte XVIII, 294.

[2]) Diese Berichte XXI, 3220.

Dieselbe Nitrotoluidinsulfosäure konnte nun auch nach einer anderen, gleichfalls zuerst von Nietzki und Benckiser angewandten Methode dargestellt werden. Orthoacettoluid wurde mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure von 15—20 pCt. Anhydridgehalt bis zur völligen Alkalilöslichkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit 3 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure wurde in üblicher Weise nitrirt und aus dem erhaltenen Product in obiger Weise das Kaliumsalz dargestellt.

Zur Abspaltung der Sulfogruppe erhitzten wir das auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) im geschlossenen Rohr etwa 3 Stunden auf 170—180°.

Aus dem Röhreninhalt schied Ammoniak eine Base ab, welche sich ziemlich leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren lässt. Da diese Eigenschaft nur den in der Orthostellung zum Amid nitrirten Basen eigen ist, so unterlag es keinem Zweifel, dass hier die Nitrirung ebenso wie bei der Sulfanilsäure vor sich gegangen war und der entstandenen Nitrotoluidinsulfosäure somit die nachstehende Constitution zukommt:



Das entstandene Nitrotoluidin schmilzt nach sorgfältiger Reinigung bei 97°, ist somit, wie dieses auch durch die Theorie vorauszusehen war, identisch mit dem von Lellmann und Würthner[1]) dargestellten benachbarten Nitrotoluidin, $N\overset{1}{H_2}.N\overset{2}{O_2}.C\overset{6}{H_3}$.

Die Nitrotoluidinsulfosäure konnte ebenso wie die *o*-Nitranilinsulfosäure in eine sehr explosive, schwerlösliche Diazoverbindung übergeführt werden, welche sich mit Phenolen zu Azofarbstoffen condensiren liess.

Auch das Nitrohydrazin konnte durch vorsichtige Reduction mit Zinnchlorür daraus erhalten werden.

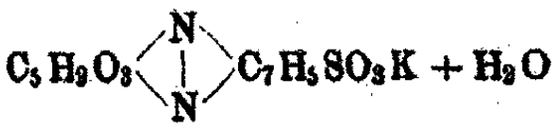
Erwärmt man die Nitrotoluidinsulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird sie leicht zu einer Diamidotoluolsulfosäure reducirt, welche sich durch mehrmalige Krystallisation mit Wasser in farblosen zinn- und salzsäurefreien Nadeln erhalten lässt.

	Berechnet für $C_7H_5(NH_2)_2HSO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	41.53	41.88	—	pCt.
H	4.95	5.08	—	»
N	13.86	—	13.85	»

[1]) Ann. Chem. Pharm. 228, 239.

Die Säure zeigt das Verhalten einer Orthodiamidoverbindung: mit Orthodiketonen, wie Phenanthrenchinon oder Krokonsäure geht sie leicht die Azincondensation ein.

Der mit Krokonsäure erhaltene Körper bildet ein Kaliumsalz, welches in grünschillernden, fast schwarzen Nadeln krystallisirt und der Formel:



$$C_5H_2O_3\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}C_7H_5SO_3K + H_2O$$

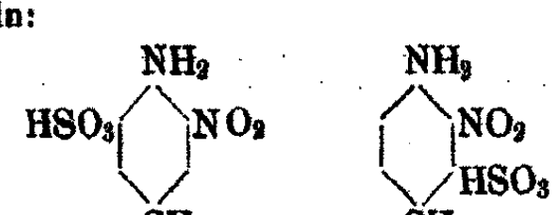
entsprechend zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	39.56	38.81	—	—	pCt.
H	2.47	2.69	—	—	»
N	7.69	—	7.83	—	»
K	10.71	—	—	10.84	»

Wir haben ferner noch die Sulfosäuren des Paratoluidins von der Stellung $\overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{S}O_3H . \overset{4}{C}H_3$ und $\overset{1}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{4}{C}H_3$ in analoger Weise acetylirt und nitrirt.

Es zeigte sich, dass auch in diesen beiden Fällen die Nitrogruppe zur Amidogruppe in die Orthostellung getreten war.

Die entstandenen Nitrosulfosäuren, welche der oben beschriebenen Säure in ihren Eigenschaften ähnlich sind, gehen beide beim Abspalten der Sulfosäure in das Nitrotoluidin, $\overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{C}H_3$, vom Schmelzpunkt 114° über, ihre Constitution entspricht somit den beiden nachstehenden Formeln:



Die Reduction dieser Nitrotoluidinsulfosäuren lieferte zwei Diamidokörper, welche sich mit Hinsicht auf ihre Reactionen der oben beschriebenen isomeren Verbindung durchaus analog verhielten [1]).

Basel. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Vergl. B. Pollini: Ueber Derivate der Ortho- und Paratoluidinsulfosäuren, Inauguraldissertation. Basel 1888.

24. C. Liebermann: Ueber die Isozimmtsäure, eine in Nebenalkaloïden des Cocaïns vorkommende Säure.

[I. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Dezember vom Verfasser.)

Seitdem durch die technische Ausführung des von Giesel und mir [1]) angegebenen Verfahrens zur Verarbeitung der Nebenalkaloïde des Cocaïns auf Ecgonin, die früher von mir untersuchten Spaltsäuren dieser Nebenalkaloïde in grösseren Mengen zur Verfügung stehen, lag für mich der Wunsch nahe, das Gesammtbild der Spaltsäuren, und damit das der zugehörigen Nebencocaïne, durch Feststellung auch der neben den Hauptsäuren (α- und β-Truxill- und Zimmtsäure) in geringer Menge auftretenden Nebensäuren zu vervollständigen.

Trotz mancher Anzeichen für das Vorhandensein derartiger Nebensäuren gelang es aber nicht ohne Weiteres, sie aus dem Gemisch der abgeschiedenen Gesammtsäuren rein zu erhalten. Erst nach verschiedenen Anläufen wurde eine Säurefraction ermittelt, welche für eine solche Abscheidung genügend reich an neuen Säuren war. Diese Fraction wurde in der Weise erhalten, dass man die nach der Spaltung der Nebenalkaloïde durch Salzsäure ausgeschiedene Hauptsäuremenge durch Filtration entfernte, und dann die in den sauren Filtraten noch gelöst gebliebenen Säuren mit Aether ausschüttelte. Der abgehobene Aether hinterliess nun nach dem Abdestilliren ein halböliges Säuregemisch, welches sich durch eben diese äussere Eigenschaft von den früher erhaltenen festen Säureportionen unterschied.

38 kg Nebenalkaloïde lieferten übrigens bei ihrer Zersetzung nur etwa 7—800 g an dieser Säurefraction, die noch ein weitläufiges Gemisch vieler Substanzen war. Die weitere Zerlegung dieses Gemisches geschah zunächst durch mechanische Trennung der festen von den flüssigen Bestandtheilen mittelst der Saugpumpe. Die hier abgeschiedenen beträchtlichen Mengen fester Säuren bestanden hauptsächlich aus Zimmtsäure nebst kleineren Antheilen von α- und β-Truxillsäure und von Benzoësäure. Da dieselben ein weiteres Interesse nicht besassen, so wurde nur der ölige Theil weiter verarbeitet. Mehrtägiges Verweilen des letzteren im Eisschrank bewirkte dann eine neue nicht unbeträchtliche Ausscheidung krystallinischer Massen, die gleichfalls an der Pumpe abgesaugt wieder vorwiegend aus Zimmtsäure mit geringen Beimischungen schwer davon abtrennbarer anderer Säuren bestanden und deshalb gleichfalls beseitigt wurden. Das übrigbleibende, nur noch 3—400 g betragende Oel schied jetzt auch in der Kälte nichts mehr aus.

---

[1]) Deutsches Patent No. 47602 vom 14. August 1888.

In Wasser unlöslich, löste es sich in kalter Sodalösung völlig klar auf, bestand also lediglich aus Säuren und war frei von Säureäthern, die man gemäss der Herkunft des Materials hier wohl erwarten konnte.

Eine zweite zur Verarbeitung gelangende ähnliche Portion enthielt übrigens in dem so gewonnenen Oel neben den öligen Säuren auch noch Säureäther, und wurde daher zunächst von diesen dadurch befreit, dass das Oel, in Soda gelöst, mit Aether, der die Säureester aufnahm, erschöpfend ausgeschüttelt wurde. Nach Entfernung des Aethers wurden aus der Sodalösung durch Salzsäurezusatz die Säuren wieder frei gemacht.

Dieses ölige Säuregemenge lässt kalter Petroläther grösstentheils ungelöst, entzieht ihm aber eine Säure, die beim Verdunsten des abgehobenen Petroläthers in schönen glasglänzenden Formen krystallisirt. Um einer vollkommenen Verdunstung des Petroläthers auch bei gewöhnlicher Temperatur sicher zu sein, kamen hier, wie überall, wo im Folgenden von Petroläther die Rede ist, ausschliesslich diejenigen Fractionen desselben zur Verwendung, welche vorher im Wasserbade bei 60—70° überdestillirt waren.

Diese krystallisirende Säure lässt sich der öligen nur durch oft wiederholtes Ausschütteln mit Petroläther, und, wie es scheint, nicht ganz vollständig entziehen. Zuletzt wurde daher noch mit warmem Petroläther ausgezogen. Die gewonnene krystallisirte Rohsäure wurde auf Thonplatten abgesaugt. Im Ganzen wurden von dieser rohen Säure etwa 120 g erhalten. Der in Ligroïn unlösliche, ölig bleibende Rückstand wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

Die so dargestellte krystallisirende Säure erregte meine Aufmerksamkeit vor allem dadurch, dass sie bei einer vorläufigen Analyse die Zusammensetzung der Zimmtsäure zeigte und mit dieser auch die Eigenschaft theilte, in alkalischkohlensaurer Lösung Kaliumpermanganat schon in der Kälte auf's Lebhafteste unter Auftreten intensiven Bittermandelölgeruchs zu reduciren. Dennoch konnte sie keine Zimmtsäure sein, sowohl wegen ihres bei etwa 50° liegenden Schmelzpunkts — Zimmtsäure schmilzt bei 133° —, als auch wegen der völlig abweichenden Löslichkeit in verdünntem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, welche Mittel Zimmtsäure äusserst wenig, die neue Säure aber spielend lösen. Da sie nach den angegebenen Eigenschaften auch nicht Atropasäure sein konnte, so blieb nur noch die Möglichkeit, dass sie entweder, wie ihr einheitliches Aussehen vermuthen liess, eine neue Zimmtsäure, oder dass sie ein Gemisch mehrerer Säuren sei, welches zufällig die Zusammensetzung der Zimmtsäure besitzt. Hierbei wäre der niedrige Schmelzpunkt wohl durch das analoge Verhalten erklärlich gewesen, welches Gemische gerade ähnlich zusammengesetzter Säuren,

wie der Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure bezüglich des Sinkens des Schmelzpunkts [1]) zeigen.

Die folgenden Untersuchungen gehen daher nach zwei Richtungen. Erstens auf Gewinnung ganz einheitlicher Säure, d. h. auf völlige Abtrennung ihrer etwaigen Begleiter und namentlich der Zimmtsäure. Bezüglich dieses ersten Punktes mag hier gleich bemerkt werden, dass, soweit diese Versuche auch fortgesetzt wurden, die gereinigte Säure immer dieselbe Zusammensetzung und denselben Character beibehielt. Beides wäre, da hier oft grosse Mengen Substanz absichtlich beseitigt wurden, bei einem Gemisch doch wohl nicht möglich gewesen. Da diese Säure ausserdem unter verschiedenen Reactionsbedingungen, wenn auch nicht immer quantitativ, in Zimmtsäure oder deren Derivate überging, so schien es nicht unwahrscheinlich, dass es sich hier um eine labilere Zimmtsäure, vielleicht um die durch die neueren stereochemischen Theorien mehr in den Vordergrund gerückte, bisher vergeblich gesuchte, Isozimmtsäure handle.

Die zweite Art der Beweisführung für die Individualität der neuen Säure ist dann im Folgenden in der Richtung angestrebt, dass Säuremischungen der ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften nach hier hauptsächlich in Betracht kommenden Säuren künstlich dargestellt, in ihren Eigenschaften mit der neuen Säure verglichen und den bei dieser angewandten Reinigungs- und Trennungsmethoden unterworfen wurden. Dabei waren, nach den an der neuen Säure gewonnenen Analysenresultaten nur solche Mischungen in Betracht zu ziehen, welche für die freie Säure, wie für die Salze zu denen der Zimmtsäure nahe liegenden Zahlen führen konnten, und bei welchen zugleich die Anwesenheit oder der Uebergang in Zimmtsäure möglich erschien.

Im folgenden experimentellen Theil sind nach einander 1) die nach den obigen Gesichtspunkten vorgenommene Reindarstellung der neuen Säure, 2) die analytischen Belege und das chemische Verhalten der neuen Säure, 3) die Controllversuche mit Säuregemischen, endlich 4) ein weiteres natürliches Vorkommen derselben Säure abgehandelt. Aus dem gesammten Material ziehe ich den Schluss, dass in der That hier die Isozimmtsäure vorliegt, und werde mich daher im Folgenden dieses Namens für die neue Säure bedienen. An einigen Stellen, namentlich bezüglich der Abkömmlinge der neuen Säure lässt allerdings die Durchführung der Untersuchung noch Einiges zu wün-

---

[1]) 65 pCt. Phenylessigsäure (Schmp. 76°) und 35 pCt. Hydrozimmtsäure (Schmp. 48°) schmelzen bereits bei 21° (H. Salkowski, diese Berichte XVIII, 321). — Als ich hintereinander je 1 Theil Zimmtsäure, Atropasäure und Hydrozimmtsäure durch Zusammenreiben mischte, blieb die Mischung fest, beim Hinzureiben von ½ Theil Phenylessigsäure wurde sie aber sogleich butterweich.

schen übrig. Da aber das mir zu Gebote stehende Material augenblicklich fast aufgebraucht ist, so muss ich die Weiteruntersuchung bis zur Ergänzung desselben verschieben.

Für die Reinigung der Isozimmtsäure wurden namentlich zwei Mittel angewandt, welche speciell die Trennung von der Zimmtsäure im Auge hatten. Das eine derselben ist der nämliche, niedrig siedende Petroläther, mit dem die Isozimmtsäure bereits der öligen Säure entzogen worden war, so dass auch schon hierbei sich eine Trennung von Zimmtsäure vollzieht. Dieselbe Trennung wurde aber auch später noch mehrmals wiederholt. Mit Bezug auf dieses Lösungsmittel wurde constatirt, dass 100 Theile kalter Petroläther nur 0.095 Theile Zimmtsäure lösten, während 100 Theile desselben Lösungsmittels 17 Gewichtstheile Isozimmtsäure aufgenommen hatten, ohne noch den Sättigungspunkt erreicht zu haben [1]). Als zweites Trennungsmittel diente die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze in kaltem Wasser. Während wasserfreier zimmtsaurer Kalk sich meinen früheren [2]) Bestimmungen zufolge erst in 430 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst, enthielten bei derselben Temperatur gesättigte wässrige Lösungen 1 Theil isozimmtsauren Kalk in 8 Theilen Wasser.

Demnach wurde so verfahren, dass die rohe neue Säure mit möglichst wenig kaltem Petroläther unter Beseitigung der schwerlöslichen Antheile aufgenommen und durch freiwillige Verdunstung wiedergewonnen wurde. 1 Theil der feingepulverten Säure wurde dann mit 3 Theilen sehr feinen Marmorpulvers und 25 Theilen kaltem Wasser zusammengerieben und unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde vom Marmorpulver abfiltrirt und dasselbe mit kleinen Mengen Wassers ausgespritzt. Reine neue Säure ging unter diesen Umständen vollständig als Kalksalz in Lösung, während bei Anwesenheit grösserer Mengen Zimmtsäure diese in reichlicher Menge beim abfiltrirten Marmorpulver zurückblieb und durch Auflösen desselben in Salzsäure leicht nachgewiesen werden konnte.

Zur weiteren Reinigung wurde nun die vom Marmorpulver abfiltrirte wässrige Lösung des Kalksalzes auf dem Wasserbade vorsichtig — auf mehrere Schalen vertheilt — eingedampft, und mehrere aufeinanderfolgende Anschüsse an Kalksalz beseitigt. Nachdem zu-

---

[1]) Auf eine genaue Bestimmung der Löslichkeit der Isozimmtsäure in Petroläther wurde, um das Material zu sparen, vorläufig verzichtet; bemerkenswerth ist hierbei, dass Isozimmtsäure sich nur dann leicht in kaltem Petroläther löst, wenn die Krystalle äusserst fein gepulvert worden sind. — Schwefelkohlenstoff zeigt einen ähnlichen Löslichkeitsunterschied für Zimmtsäure und Isozimmtsäure. Isozimmtsäure ist darin zerfliesslich, während 100 Theile kalter Schwefelkohlenstoff nur 0.86 Theile Zimmtsäure aufnehmen.

[2]) Diese Berichte XXII, 125.

letzt auf ein sehr kleines Volumen gebracht und dadurch beim Erkalten das meiste Kalksalz auskrystallisirt war, wurde dieser Rest mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, und auch hier nochmals das Schwerlösliche durch Filtriren entfernt. Bei unreinerer Rohsäure wurde ganz zur Trockene verdampft, und mit kaltem Wasser wieder aufgenommen. Die letztbeseitigten Portionen waren bei diesem Verfahren schon sehr reich an Isozimmtsäure, doch wurde die Abscheidung absichtlich so weit getrieben, um der Entfernung jeder Spur Zimmtsäure sicher zu sein. Ueberhaupt wurde das Reinigungsverfahren so lange wiederholt, bis die Säure sich mit Marmorpulver und ihrem 50fachen Gewicht Wasser in der Kälte vollständig löste und das abgedampfte Kalksalz in wenig kaltem Wasser wieder vollständig löslich war. Aus dieser letzteren Lösung wurde durch Salzsäure eine Säure frei gemacht, welche sich zuerst als Milch abschied, dann in ein farbloses Oel überging und bald darauf krystallinisch erstarrte. Diese Säure wurde zuerst mit Aether, in den sie sehr leicht übergeht, aufgenommen und nach dessen Verdunstung nochmals aus Petroläther krystallisirt.

Die Eigenthümlichkeit, die Säure beim Zusatz von Mineralsäuren ölig auszuscheiden, zeigte meist schon die erste kalte Kalksalzlösung, namentlich aber auch die zuletzt beseitigten Kalkanschüsse, weil sie sehr reich an der neuen Säure sind. Auch wurden diese Portionen später für sich auf die neue Säure weiter verarbeitet.

Isozimmtsäure krystallisirt aus Petroläther beim Verdunsten in wasserklaren Krystallen, die bei 45—47° schmolzen. Dies ist aber nicht der richtige, sondern ein wahrscheinlich durch die erstölige Ausscheidungsart der Substanz herabgedrückter Schmelzpunkt. Der richtige liegt bei 57°. Uebergiesst man nicht allzufein gepulverte Substanz mit kaltem Petroläther, wobei die dickeren Stückchen der Auflösung eine Zeit lang widerstehen, so schmelzen letztere richtig. Sie lassen sich dann aus sehr wenig warmem Petroläther sehr schön krystallisirt erhalten. Dass aber beiderlei Substanzen identisch sind, zeigt sowohl die Analyse, wie die krystallographische Messung und das übrige chemische Verhalten derselben. Die Analyse ergab scharf die Zahlen der Zimmtsäure.

	Gefunden					Ber. für $C_9H_8O_2$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	72.89	72.97	72.69	72.56	72.67	72.97 pCt.
H	5.40	5.41	5.57	5.56	5.65	5.40 »

Die Zusammenstellung enthält sämmtliche mit der Substanz ausgeführte Analysen. Jede Analysensubstanz rührte von einer gesonderten Reinigung, die ersten Analysen von einer anderen technischen

Darstellung des Ausgangsmaterials her als die letzten. I—IV ist mit Substanz vom Schmelzpunkt 44—46°, V mit solcher vom Schmelzpunkt 57° angestellt. II und V sind von demselben Material, welches zu den Krystallmessungen gedient hat.

Isozimmtsäure ist in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers sehr leicht löslich bis zerfliesslich. In Alkohol ist sie so stark löslich, dass sie bei etwas überschüssigem Alkohol durch Wasser nicht mehr ausgefällt wird. In diesen Lösungsverhältnissen unterscheidet sie sich ganz und gar von der Zimmt- und Atropasäure, die in kaltem Petroläther und Schwefelkohlenstoff Zimmtsäure fast unlöslich, Atropasäure schwer löslich sind und aus Alkohol bei Wasserzusatz sofort krystallisirt ausfallen. In Wasser ist sie mässig schwer löslich, ohne sich daraus besonders gut abzuscheiden.

Da Isozimmtsäure sehr leicht in Eisessig löslich ist, so wird eine Molecularbestimmung derselben nach der Methode von Raoult leicht ausführbar. Dieselbe ergab:

Gewicht des Eisessigs	12.6165 g
Gewicht der Substanz	0.2487 g
Erstarrungspunkt des Eisessigs . .	15.502°
Erstarrungspunkt der Lösung . .	14.976°
Depression	0.526°

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
M	147	148 pCt.

Die Isozimmtsäure ist daher monomolecular. Dass die Isozimmtsäure in der Lösung keine Veränderung oder Umlagerung erlitten hatte, ergab sich daraus, dass beim Abdampfen des Eisessigs auf dem Wasserbade die unveränderte Isozimmtsäure wiedergewonnen wurde.

Die Lösung der Isozimmtsäure in kohlensaurem Natron reducirt in der Kälte Kaliumpermanganat augenblicklich unter Bildung reichlicher Mengen Bittermandelöl. Fehling'sche Lösung reducirt sie nicht. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird die Säure nicht verändert.

Die Messungen der Krystallform der Isozimmtsäure verdanke ich Hrn. Privatdocenten Dr. A. Fock, der mir darüber Folgendes mittheilt:

Isozimmtsäure.

Die glänzenden farblosen Krystalle (Material von Analyse II, Schmp. 44—46°) sind bis zu 4 mm gross und zeigen eine ganz eigenthümliche Ausbildung. Die Mehrzahl der Individuen besitzt nur zwei ebene Flächen, deren parallele Gegenflächen überdies in der Regel fehlen. Die weitere Begrenzung dieser Gebilde wird durch vollständig gerundete Flächen bewirkt, deren gegenseitige Neigung natürlich nicht bestimmt werden konnte.

Das zuletzt erhaltene Präparat (Material von Analyse V, Schmp. 57°) besteht aus Krystallen, welche neben dem stets vorhandenen und einen Normalenwinkel von 54° 40′ — 55° 40′ einschliessenden Flächenpaar noch weitere Flächen in derselben Zone enthalten, welche es wahrscheinlich machen, dass die Substanz dem monosymmetrischen Systeme angehört. Im Uebrigen zeigen diese Gebilde, welche ein mehr prismatisches Aussehen haben, in der gleichen Weise wie die anderen Präparate, die gekrümmten Endflächen, so dass dem Beobachter auch nicht der geringste Zweifel an der Identität der verschiedenen Krystallisationen aufsteigt.

Sicher beobachtet und bestimmt wurden die folgenden Formen:

$$b = \left\{010\right\}\infty\breve{P}\infty,\ m = \left\{110\right\}\infty P \text{ und } n = \left\{120\right\}.$$

Die gekrümmten lassen sich, so weit sie deutlich hervortreten, als ein Klinodoma und eine vordere Hemipyramide charakterisiren.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	55° 10′	—
$m : n = (110) : (120) =$	18° 36′	18° 40′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Krystallform ist also weder die der Zimmtsäure, welche von Schabus [1]) gemessen ist, noch die der Atropasäure, die ich aus Schwefelkohlenstoff in guten Krystallen erhalten konnte, noch die der Hydrozimmtsäure (aus Petroläther krystallisirt), die beide Hr. Dr. Fock gleichfalls zu messen die Güte hatte:

Atropasäure.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5702 : 0 : 1 : 0.7891.$$

$$\beta = 74° 45\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \left\{010\right\}\infty\breve{P}\infty,\ m = \left\{110\right\}\infty P,\ p = \left\{112\right\} - \frac{1}{2}P$$

$$\text{und } q = \left\{011\right\}\breve{P}\infty.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind meist prismatisch nach der Verticalaxe und dann bis 4 mm lang und 1 mm dick. Einzelne Individuen sind auch tafelförmig nach der Symmetrieebene und zeigen dann nicht die Verlängerung nach der Axe c. Von den Endflächen sind diejenigen der Hemipyramide meist grösser ausgebildet als jene des Klinodomas; nicht selten treten letztere ganz zurück. Ausser den genannten Formen machen sich noch zwei Klinodomen bemerkbar —

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1850, 392.

die Flächen des primären Domas sind meist nach denselben gestreift, doch konnten die Zeichen nicht mit Sicherheit ermittelt werden; das eine characterisirte sich als eine vicinale Form.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 57^0\ 38'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 74^0\ 14'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$= 76^0\ 41'$	—
$c : p = (001) : (112)$	$= 33^0\ 14'$	$33^0\ 1'$
$p : p = (112) : (1\bar{1}2)$	$= 31^0\ 31'$	$31^0\ 20'$
$q : m = (011) : (110)$	$=$ —	$61^0\ 52'$
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	$= 83^0\ 40'$	$83^0\ 33'$
$p : m = (112) : (110)$	$= 43^0\ 27'$	$43^0\ 40'$
$p : m = (11\bar{2}) : (110)$	$= 62^0\ 40'$	$62^0\ 25'$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene.

Hydrozimmtsäure.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:

$$a = \left\{100\right\} \infty P \infty,\ b = \left\{010\right\} \infty P \infty,\ m = \left\{110\right\} \infty P,$$

$$n = \left\{230\right\} \infty P\, 3/2 \text{ und } l = \left\{130\right\} \infty P\, 3.$$

Die Krystalle sind meist lang prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu $1/2$ mm dick. Einzelne Individuen sind auch dünn tafelförmig nach einer Fläche der Prismenzone. Endflächen wurden nicht beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110)$	$= 46^0\ 43'$	—
$a : n = (100) : (230)$	$= 57^0\ 43'$	$57^0\ 50'$
$a : l = (100) : (130)$	$= 72^0\ 38'$	$72^0\ 34'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf den Prismenflächen sind geneigt gegen die Kanten.

Von den Salzen der Isozimmtsäure ist bereits oben das Kalksalz erwähnt worden, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Das Baryumsalz ist gleichfalls, aber etwas schwerer, löslich. In der Lösung des Ammoniaksalzes bringen die Acetate von Kobalt, Mangan und Zink keine Niederschläge hervor, Kupferacetat giebt einen hellgrünlichen, Merkurinitrat einen weissen Niederschlag.

Das Kalksalz wird bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in glänzenden Krystallen erhalten. Zufällig war etwas zu spät bemerkt worden, dass das Salz bereits beim Liegen an der Luft einen Theil seines Wassergehalts verliert, in Folge dessen wurde nur der Wassergehalt bestimmt, den es vom lufttrockenen Zustand aus beim Erhitzen verliert. Derselbe betrug noch nahezu 3 Moleküle Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$
H_2O	12.97	13.91 pCt.

Das bei 125° entwässerte Kalksalz ergab:

	Gefunden		Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca$
Ca	12.35	12.24	11.97 pCt.

Das Kalksalz wird weder beim wiederholten Abdampfen der wässrigen Lösung noch beim Trocknen bei 125° umgelagert.

Isozimmtsaures Silber, $C_9H_7O_2Ag$. Kreideweisser, nicht lichtempfindlicher Niederschlag.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . Ag$
Ag	42.31	42.35 pCt.

Der aus letzterem Salz mittelst Jodmethyl dargestellte Isozimmtsäuremethyläther ist ein auch in der Kälte nicht erstarrendes farbloses Oel. Durch einen Krystall von Zimmtsäuremethyläther wird es nicht zum Erstarren gebracht.

Verhalten der Isozimmtsäure beim Erhitzen. Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Isozimmtsäure, wenn man sie zum Sieden erhitzt. Das Sieden beginnt bei 265°, aber die in das absteigende Rohr des Luftkühlers gelangte Säure erstarrt darin sofort zur weissen Krystallmasse, während der Siedepunkt allmählich bis gegen 300° steigt, wobei fast Alles übergegangen ist. Wegen des hohen Erstarrungspunkts kann diese Säure offenbar keine Isozimmtsäure mehr sein. Im Destillat lässt die Trennung und Reinigung mit verdünntem Alkohol die Hauptmenge als Zimmtsäure erkennen. Bei einmaligem Ueberdestilliren von 1.5 g Substanz aus dem Fraktionirkügelchen wurden 1.35 g = 90 pCt. Zimmtsäure erhalten. Durch längeres Sieden am aufsteigenden Kühlrohr die Umsetzung noch quantitativer zu gestalten, gelang nicht, da sich dabei bereits viel Styrol bildet. An demselben Umstand scheiterten die Versuche, die Umlagerung durch Erhitzen im Rohr quantitativ zu gestalten. Bei 140—150° fand eine Umlagerung überhaupt noch nicht statt. Bei 240° (14 Stunden lang) oder bei 280—300° (3 Stunden lang) war dieselbe zwar vollständig, aber beim Oeffnen war Druck von Kohlensäure vorhanden, und die Röhren enthielten etwa 50 pCt. der angewandten Isosäure an Zimmtsäure, während der Rest als Styrol resp. Metastyrol isolirt werden konnte. Diese letzteren Resultate zeigen, dass und warum ein längeres Erhitzen ungünstig wirkt. In der That

lässt sich eine so gut wie quantitative Umwandlung der Isozimmtsäure in Zimmtsäure bewerkstelligen, wenn man Isozimmtsäure nur eben schnell für etwa eine Minute zum Aufkochen bringt.

Die so erhaltene Zimmtsäure zeigte ihre bekannten Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen. Sie schmolz unkrystallisirt bei 133° und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.76	72.97 pCt.
H	5.58	5.40 »

Mit Bezug auf die weiterhin behandelte Frage bezüglich des Verhaltens von Säuregemischen bemerke ich, dass die hier beobachtete Zimmtsäurebildung beim Erhitzen nicht von etwa beigemischter Hydrozimmtsäure herrühren kann, da letztere unzersetzt destillirt, und ebensowenig von Atropasäure, die, wie ich mich nochmals überzeugte, bei der Destillation nicht in Zimmtsäure übergeht.

Der ganze weitere chemische Charakter der Isozimmtsäure liegt in dieser Richtung des Ueberganga derselben in Derivate der gewöhnlichen Zimmtsäure. In einzelnen Reactionen geht diese Umwandlung nahezu quantitativ, wie bei der Addition von Wasserstoff, und von Salzsäure; in andern, wie bei der Addition von Brom und Bromwasserstoff, wird nur ein allerdings sehr beträchtlicher Theil in das Zimmtsäurederivat übergeführt, während der Rest in anderer, bisher nicht genügend erforschter Richtung verändert wird.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen nascirenden Wasserstoff. Die Reduction wurde in der zweckmässigen Weise vorgenommen, die A. v. Baeyer[1]) bei Gelegenheit der Darstellung der Hydroterephtalsäuren angiebt. Isozimmtsäure (1 Th.) wird in wenig Soda gelöst, mit 25 Theilen Wasser verdünnt und zu der Lösung 25 Theile 3 procentiges Natriumamalgam auf einmal unter Abkühlen gegeben. Dann wird während einiger Stunden ein ganz schwacher Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet und bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Weitere Kühlung ist im vorliegenden Fall ohne Belang, doch darf man keine viel geringere Menge Wasser anwenden, da sich sonst über Nacht Natronsalze ausscheiden, die sich der weiteren Reduction entziehen. Aus Unkenntniss dieser Thatsache war die ersterhaltene Reductionssäure, die auch zur Analyse benutzt ist, noch nicht ganz frei von Isozimmtsäure. Unter obigen Bedingungen erhält man aber sogleich ganz reine Hydrosäure. Dieselbe wird nach dem Ansäuern der vom Quecksilber abgegossenen Lösung mit Aether ausgeschüttelt, und nach dem Verdunsten desselben, wobei sie, wenn rein, alsbald strahlig erstarrt, aus warmem Ligroïn umkrystallisirt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 251, 291.

Diese Säure zeigt die Zusammensetzung der Hydrozimmtsäure:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}O_2$
C	71.69	72.00 pCt.
H	6.51	6.67 »

und ist mit dieser in allen ihren durch directen Vergleich auf's Sorgsamste geprüften Eigenschaften identisch. Aus warmem Petroläther krystallisirt sie beim Verdunsten in charakteristischen, lang gestreckten Säulchen, die bei 48° schmolzen und um 278° siedeten; genauere Bestimmung verhinderte die geringe Menge Substanz. Erlenmeyer giebt 280° an. Von Zimmtsäure und Isozimmtsäure unterscheidet sich die Hydrozimmtsäure leicht dadurch, dass ihre Lösung in Soda Kaliumpermanganat in der Kälte nicht sogleich reducirt und kein Bittermandelöl-geruch auftritt, und dass die Lösung der Säure, in wenig Schwefelkohlenstoff mit 1 Molekül Brom zusammengebracht, keine Ausscheidung von Zimmtsäuredibromid giebt. Letztere Reaction kann nicht allein zum Nachweis von Zimmtsäure in Hydrozimmtsäure, sondern auch gelegentlich zur Trennung beider Säuren dienen. Alle diese Reactionen zeigten, dass Isozimmtsäure so gut wie quantitativ in die bekannte Hydrozimmtsäure übergeht.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen Brom und gegen Jod. Wird in Schwefelkohlenstoff gelöste Isozimmtsäure in einem Glasstöpselgefäss mit gleichmolecularen Mengen Brom unter Kühlung zusammengebracht, so scheidet sich nach wenigen Minuten ein Krystallbrei aus, welcher nichts Anderes als Zimmtsäuredibromid (Phenyl α-, β-dibrompropionsäure) ist. Die Mischung wurde noch einen Tag im Dunkeln sich selbst überlassen, wonach sie von Brom noch braun gefärbt erschien, aber nur wenig Bromwasserstoff entwickelte. Die abfiltrirten, mit Schwefelwasserstoff gewaschenen Krystalle schmolzen bei 196°, zeigten die Reactionen und ergaben die Zusammensetzung des Zimmtsäuredibromids.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8Br_2O_2$
Br	51.47	51.94 pCt.

Der Vorgang verlief indessen nie so quantitativ wie unter gleichen Bedingungen bei der Zimmtsäure, von der man ohne Weiteres eine Ausbeute von 80 — 90 pCt. der berechneten Menge an Zimmtsäuredibromidkrystallen erhält. In einer ganzen Reihe von Versuchen wurden von der Isozimmtsäure durchschnittlich nur 45 — 50 pCt. in dem angegebenen Sinne umgewandelt. Die Untersuchung des Productes, welches daneben aus der Isozimmtsäure entsteht und durch Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhalten wird, habe ich indess noch bis zur Herstellung neuen Materials verschieben müssen.

In gleicher Weise wie die Isozimmtsäure bromirt sich auch ihr oben erwähnter Methyläther zu Zimmtsäuremethylätherdibromid. Die

Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 117°, welchen Anschütz und Kinnicutt[1]) für dieselbe angeben.

Durch Jod in Schwefelkohlenstoff wird Isozimmtsäure in der Kälte nicht verändert; bei mehrstündigem Erwärmen dieser Lösung auf dem Wasserbad geht sie in Zimmtsäure über.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen bei 0° gesättigte Brom- und Chlorwasserstoffsäure.

Gegen die Bromwasserstoffsäure verhielt sich Isozimmtsäure ganz ähnlich wie die Zimmtsäure. Die Krystalle derselben lösten sich erst fast vollständig in der Säure auf, worauf sich ein neues, das Additions-Product abschied. Die Umwandlung ging binnen 24 Stunden ziemlich vollständig von Statten. Die Säure aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt besass den Schmelzpunkt 137° und die übrigen Eigenschaften der β-Bromhydrozimmtsäure (Phenyl-β-brompropionsäure). Oberhalb ihres Schmelzpunktes zerfiel sie in Bromwasserstoff und Zimmtsäure; auch gab sie in Soda gelöst in der Kälte sofort eine reichliche Ausscheidung von Styrol.

Von Interesse schien es mir, das Verhalten der Zimmtsäure gegen Salzsäure kennen zu lernen, weil Erlenmeyer[2]) angiebt, dass mit Salzsäure gesättigter Eisessig selbst nach 2 Jahren Zimmtsäure erst theilweise in ihr Additionsproduct, die Phenyl-β-chlorpropionsäure, verwandelt hatte. Mit bei 0° gesättigter Salzsäure giebt, wie ich fand, Zimmtsäure bereits nach 3—4 Tagen, aber allerdings stets nur wenige Procente des Additionsproductes.

Viel energischer reagirt die Isozimmtsäure bei Anwendung von bei 0° ganz vollständig gesättigter Salzsäure. Die angewendete Substanz löst sich allmählich, während ein Reactionsproduct auskrystallisirt. Die Reaction verläuft in 3—4 Tagen so glatt, dass bei der Analyse des nur von der Salzsäure befreiten und getrockneten Products ohne Weiteres der Chlorgehalt der Phenyl-β-chlorpropionsäure gefunden wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9ClO_2$
Cl	18.80	19.19 pCt.

Mit dieser war die Substanz auch in ihren Eigenschaften: mikroskopische Blättchen vom Schmelzpunkt 126°, Abscheidung von Styrol beim Lösen in kalter Soda identisch. Im Exsiccator vollständig getrocknet, dann aus warmem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, ergab sie bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9ClO_2$
Cl	18.93	19.19 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1220.

[2]) Diese Berichte XIV, 1867.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen Kaliumpermanganat.

Zimmtsäure lässt sich zwar mit Kaliumpermanganat nicht ohne Weiteres analytisch genau titriren, doch schien mir ein Vergleich der relativen Reductionsvermögen der Zimmtsäure und der Isozimmtsäure nicht unwichtig. Der Versuch wurde so angestellt, dass gewogene Mengen jeder Säure in verdünnter Soda gelöst in der Kälte titrirt wurden, und gegen das Ende der Reaction hin vom Braunstein filtrirt und im Filtrat bis zur starken ½ Stunde bleibenden Rothfärbung weiter titrirt wurde. Von beiden Substanzen wurden dieselben Mengen Kaliumpermanganat verbraucht, die beide der Gleichung entsprachen:

$$3\,C_9H_8O_2 + 12\,KMnO_4 = 3\,C_7H_5O_2K + 4\,CO_3K_2 + CO_3KH + CO_2 + 4\,H_2O + 12\,MnO_2.$$

Unter obigen Bedingungen verschwindet der zuerst sehr heftige Bittermandelölgeruch allmählich durch weitergehende Oxydation zu Benzoësäure fast vollständig.

Herstellung von Säuremischungen zum Vergleich mit Isozimmtsäure.

Die nachstehenden Versuche sind zum Theil etwas früheren Datums als die vorhergehenden, und wären vielleicht nicht in dieser Ausdehnung nöthig gewesen oder angestellt worden, hätte ich schon damals den fast quantitativen Verlauf einzelner der vorstehenden Reactionen gekannt, wie er sich schliesslich nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten herausstellte. An eine eigentliche Mischung konnte ich allerdings wegen der gleichartigen Ausbildung der Isozimmtsäurekrystalle schon früher nicht recht glauben, wohl aber konnte es sich hier um zu Doppelverbindungen zusammenkrystallisirte Säuren handeln.

Die Art der hier in Betracht kommenden ist aber doch sehr wesentlich durch die experimentellen Befunde beschränkt, sowohl durch die scharfen Analysenzahlen, welche für die Säure und ihre Salze gefunden sind, als auch durch den Nachweis grosser aus der Substanz sich bildender Mengen Zimmtsäure und Zimmtsäurederivate u. a. m. Hiernach waren nur noch Doppelverbindungen von Zimmtsäure mit Atropasäure, nicht allzuviel Hydrozimmt- oder Hydroatropasäure vielleicht zur grösseren Annäherung an die Analysenzahlen mit kleinen Beimischungen von Phenylessigsäure oder Benzoësäure anzunehmen. Ganz erschöpfen lassen sich natürlich die Möglichkeiten nicht. Derartige Gemische wurden dann so dargestellt, dass sie ca. 40—50 pCt. Zimmtsäure enthielten und der procentischen Summe der Elemente nach mit den Analysen der Isozimmtsäure möglichst übereinstimmten.

Je 5 — 10 g derartiger Mischungen wurden dann eingehender Untersuchung unterzogen. Zunächst nach dem, der besseren Mischung wegen, vorgenommenen Lösen in Aether bezüglich des Krystallisirens beim Verdunsten des Aethers oder ihrer Petrolätherlösungen. Dann wurde zur Trennung der Mischungen dasselbe Verfahren eingeschlagen, welches zur Reinigung der Isozimmtsäure gedient hatte. Man musste erwarten, dabei eine vollkommene Zerlegung der Mischungen, namentlich Entfernung der Zimmtsäure zu erzielen, wenn nicht eben die einzelnen Säuren in diesen Mischungen ihre und ihrer Kalksalze Löslichkeiten vollständig veränderten.

Angewandt wurden: 1) Mischungen von Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, 2) von Zimmtsäure, Hydrozimmtsäure, Phenylessigsäure und Benzoësäure, 3) von Zimmtsäure und Atropasäure, und endlich von Zimmtsäure, Atropasäure, deren beiden Hydrosäuren, und etwas Phenylessigsäure und Benzoësäure.

Die Schwerlöslichkeit der Zimmtsäure und Atropasäure machte es gleich nöthig, in heissem und in viel mehr Petroläther zu lösen; nur das im erkalteten Petroläther noch gelöste war nunmehr noch weiter zu untersuchen. Hierauf folgte die Behandlung der gemischten Säuren mit Marmorpulver und Wasser (Verhältniss wie oben) in der Kälte. Die Zimmtsäure blieb, wie besonders und durch Wägungen festgestellt wurde, nun schon fast vollständig beim Marmor zurück. Sie lässt sich auf diesem Wege von Atropasäure, Hydrozimmt- und Hydroatropasäure leicht trennen und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein. Die beim Eindampfen der Kalksalze erhaltenen Ausscheidungen beseitigten die letzten Reste Zimmtsäure. Nachdem die wässerige Lösung der Kalksalze auf ein genügend kleines Volum gebracht war, wurden die Säuren ausgefällt, ausgeäthert durch Verdunsten des Aethers zurückgewonnen und dann mit kaltem Petroläther aufgenommen. Bei Gegenwart von Atropasäure blieb diese hierbei unlöslich zurück. Der Petroläther wurde alsdann verdunstet; bei Anwesenheit von Hydratropasäure war dieselbe neben den ausgeschiedenen Krystallen als Oel sichtbar und wurde in Porzellan abgesaugt, aus dem sie wieder ausgezogen ölig blieb. Die beim Verdunsten der letzterwähnten Petrolätherlösungen erhaltenen Krystalle waren meist verworren, als Gemische erkennbar; meist zeigten sie einen höheren Schmelzpunkt, bisweilen einen der Isozimmtsäure naheliegenden. Die wesentlichsten Eigenschaften der Isozimmtsäure, die »Zimmtsäurereactionen« zeigten sie aber nicht mehr, z. B. gaben sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte, soweit diese überhaupt Platz greift, keinen Bittermandelölgeruch mehr, und in Schwefelkohlenstoff gelöst mit der abgewogenen Brommenge keine Ausscheidung von Zimmtsäuredibromid. Für die zweite der obigen Mischungen, die fast ganz nach der procentischen Zusammen-

setzung der Isozimmtsäure hergestellt war, wurde die durch das Reinigungsverfahren hindurchgegangene Endmischung analysirt:

	Gefunden
C	70.04 pCt.
H	6.17 »

Die gefundenen Zahlen zeigen, dass, wie vorauszusehen, das Gemisch, von ursprünglich fast gleicher Zusammensetzung mit Isozimmtsäure, durch die Reinigungs- und Abscheidungsprocesse seine procentische Zusammensetzung doch recht beträchtlich ändert; von den für Isozimmtsäure stets erhaltenen Zahlen weichen sie sehr stark ab.

Aus alledem geht hervor, dass wenigstens aus diesen Mischungen eine der Isozimmtsäure ähnliche Doppelverbindung nicht erhalten wird.

Isozimmtsäure aus Storax.

Nach diesen Befunden musste man vermuthen, der Isozimmtsäure als Begleiterin der Zimmtsäure auch noch in anderen natürlichen Vorkommnissen der Zimmtsäure als in den Alkaloïden der Cocablätter zu begegnen. Durch die Güte des Hrn. Dr. Bannow erhielt ich aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum gegen 2 kg allerdings leider nicht mehr ganz roher Zimmtsäure aus Storax. Um etwa darin enthaltene Isozimmtsäure zu isoliren, wurde die Rohsäure mit kaltem Schwefelkohlenstoff extrahirt. Die nicht sehr grossen Mengen, ca. 80—100 g, in Lösung gegangener, gelber, schmieriger Substanz, die nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs zurückblieb, wurden in der Weise der Reinigung der Isozimmtsäure aufgearbeitet. Zuletzt wurden gegen 2 g Säure erhalten, die in ihren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und Krystallform sich mit der Isozimmtsäure als identisch erwies.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.64	72.97 pCt.
H	5.77	5.40 »

Sehr wahrscheinlich wird Isozimmtsäure auch noch in anderen natürlichen Vorkommen die Zimmtsäure begleiten. Ob sich Isozimmtsäure auch bei der synthetischen Darstellung der Zimmtsäure in kleiner Menge nebenbei bildet, hoffe ich demnächst festzustellen. — Eine Ueberführung von Zimmtsäure in Isozimmtsäure durch Erhitzen der ersteren auf 140° ist mir nicht gelungen.

Zum Schluss möchte ich noch auf die Analogie der Eigenschaften und der Uebergänge in das Isomere aufmerksam machen, welche zwischen der Isozimmtsäure und der Isocrotonsäure bestehen. Während aber das Verhältniss der Iso- zur Crotonsäure sich ausser durch

die neueste sterische Erklärungsweise noch bis zu einem gewissen Grade durch Constitutionsisomerie:

$$CH_3 - CH = CH - CO_2H \text{ zu}$$
$$CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H$$

deuten lässt und noch vielfach gedeutet wird, fällt die Möglichkeit der letzteren Deutung für das Verhältniss der Isozimmt- zur Zimmtsäure fort. Dieser Zuwachs des Vergleichs in der aromatischen Reihe ist daher, ausserdem auch praktisch wegen der grösseren Krystallisationsfähigkeit der Substanzen, besonders erfreulich und wichtig. Das Verhältniss der Zimmtsäure zur Isosäure würde nach Wislicenus durch die beiden folgenden Formeln wiedergegeben:

$$C_6H_5 - C - H \quad \text{und} \quad C_6H_5 - C - H$$
$$\| \qquad\qquad \|$$
$$CO_2H - C - H \qquad H - C - CO_2H.$$

Die Isozimmtsäure verhält sich nun genau so, wie man es nach den von Wislicenus angewendeten stereochemischen Grundsätzen von einer labileren Form der Zimmtsäure erwarten sollte. Beim Sieden geht sie in Zimmtsäure über. Sie addirt, und zwar z. B. Salzsäure, mit grösserer Leichtigkeit als Zimmtsäure. Nirgends zeigt sie selbstständige Derivate, vielmehr stets diejenigen der Zimmtsäure (nicht der Atropasäure, deren Schmelzpunkte durchweg ganz andere sind). Vor der Isocrotonsäure zeichnet sie sich dadurch aus, dass sie, wie ja auch Zimmtsäure, Wasserstoff direct addirt und dadurch die fundamental wichtige Frage nach der Identität der Hydroproducte beider Zimmtsäuren zu beantworten gestattet.

Ob die Isozimmtsäure in den Cocaalkaloïden in genetischer Beziehung zu den mit ihr zugleich vorkommenden Truxillsäuren steht, ist eine der mannichfachen Fragen, welche sich bei dieser Substanz aufdrängen.

Bei dem experimentellen Theil dieser Untersuchungen bin ich auf's Eifrigste von meinen Assistenten, den HHrn. P. Tust und F. Goldmann unterstützt worden, denen ich dafür meinen besten Dank sage.

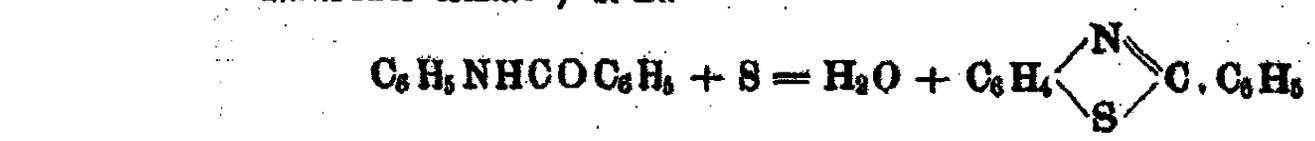
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

25. S. Gabriel und Ph. Heymann: Ueber eine Darstellung der Anhydrobasen von Amidomercaptanen der Fettreihe.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXX.]

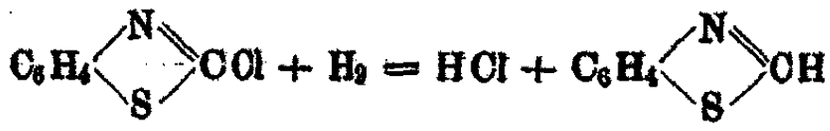
(Eingegangen am 28. Januar.)

Anhydrobasen aromatischer *o*-Amidomercaptane sind bereits seit einigen Jahren bekannt. A. W. Hofmann erhielt sie zuerst durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit den Säurederivaten aromatischer Amine [1]) z. B.:



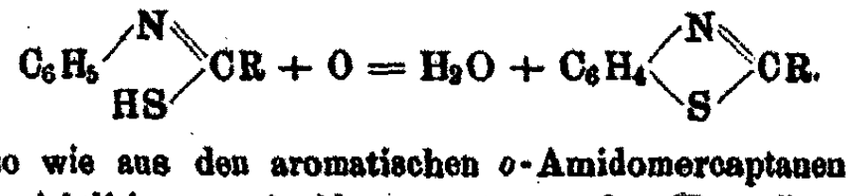
und später durch Erhitzen von *o*-Amidomercaptanen mit Säureanhydriden oder -chloriden [2]) z. B.:

Das einfachste Glied dieser Reihe, das Methenylamidothiophenol wurde von demselben Forscher überdies nach der Gleichung



aus dem sogenannten Chlorphenylsenföl dargestellt [3]), welches bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsenföl entsteht.

Später hat P. Jacobson [4]) die nämlichen Basen durch Oxydation mit Ferricyankalium aus den Thioaniliden u. s. w. bereitet:



Ebenso wie aus den aromatischen *o*-Amidomercaptanen werden sich voraussichtlich aus Amidomercaptanen der Fettreihe die entsprechenden Anhydrobasen darstellen lassen, welche bis jetzt noch unbekannt sind. Von der Reihe der fetten Amidomercaptane selber kennt man erst seit Kurzem zwei Glieder, das Amidoäthylmercaptan [5]) und das γ-Amidopropylmercaptan [6]); sie sind noch wenig untersucht und sollen gegenwärtig auf ihre Fähigkeit, Anhydrobasen zu bilden, geprüft werden.

---

[1]) Diese Berichte XII, 2360.
[2]) Diese Berichte XIII, 18.
[3]) Diese Berichte XIII, 14.
[4]) Diese Berichte XIX, 1076.
[5]) Gabriel, diese Berichte XXII, 1137.
[6]) Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 38.

Es ist uns aber inzwischen gelungen, die gewünschten Basen auf anderem Wege darzustellen und zwar aus Thiamiden und Alkylenhalogeniden. Wir theilen aus der Reihe der bereits angestellten Versuche nur denjenigen mit, welcher am besten durchgeführt worden ist, das ist die Reaction zwischen Thiobenzamid und Aethylenbromid.

Darstellung des Thiobenzamids. Um dieses Thiamid bequem und schnell zu erhalten, wird eine Mischung von 20 g Benzonitril, 60 ccm alkoholischem Ammoniak und 60 ccm Alkohol mit Schwefelwasserstoff abgesättigt und in einer mit Korkpfropfen und Patentverschluss versehenen Selterflasche 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man nahezu die theoretische Ausbeute an Thiobenzamid. — Das nämliche Verfahren hat sich bei der Bereitung auch anderer Thiamide bewährt, wie demnächst ausführlicher mitgetheilt werden soll.

Einwirkung des Thiobenzamids auf Aethylenbromid.

20 g Thiobenzamid werden mit 200 g Aethylenbromid im Kolben am Luftkühlrohr zu gelindem Sieden erhitzt. Es entsteht zunächst eine klare Lösung, welche sich aber sehr bald unter Abscheidung pulveriger Massen trübt und gleich darnach heftig Bromwasserstoff auszustossen beginnt. Nach 1—1½ Stunden hört die Säureentwickelung fast völlig auf; man lässt nun erkalten, bläst mit Wasserdampf das unveränderte Bromid und andere flüchtige Producte ab. Der Inhalt des Destillationskolbens besteht aus einer Lösung und geringen Mengen harziger resp. pulveriger Massen; letztere werden abfiltrirt; das Filtrat wird mit Alkali übersättigt, worauf sich Oeltröpfchen abscheiden, welche man mit Wasserdampf übertreibt und aus dem Destillat mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt die neue Substanz als schwach gelbliches Oel (circa 7 g) zurück; es löst sich leicht in Säuren, nicht in Basen, riecht chinolinähnlich, siedet unzersetzt bei 275—277° und besitzt den Analysen zufolge die Formel C_9H_9NS.

	Berechnet für C_9H_9NS	Gefunden I.	II.	III.	
C	66.29	66.09	—	—	pCt.
H	5.50	5.70	—	—	»
N	19.63	—	20.01	—	»
S	8.58	—	—	8.25	»

Die Lösung der Base in Salzsäure giebt auf Zusatz von Pikrinsäure ein schwerlösliches Pikrat, welches aus siedendem Wasser in langen, gelben Nadeln anschiesst. Das Chloroplatinat der Base,

$(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$, bildet eine gelbe, krystallinische Fällung, deren Analyse ergab:

26.25, ber. für $(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$: 26.39 pCt.

Die Entstehung der Base aus den angewandten Substanzen lässt sich in einfachster Weise wie folgt formuliren:

$$C_7H_7NS + C_2H_4Br_2 = 2\,HBr + C_9H_9NS.$$

Erwägt man nun, dass nach W. Will[1]) das Aethylenbromid auf Thiocarbanilid nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}CH_2—Br\\|\\CH_2—Br\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}HS\\HNC_6H_5\end{matrix}\right\}C:NC_6H_5$$

$$= 2\,HBr + \left.\begin{matrix}CH_2—N(C_6H_5)\\|\\CH_2\text{————}S\end{matrix}\right\}C:NC_6H_5$$

reagirt, so liegt es nahe, die Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Thiobenzamid im Sinne der Formeln

$$\left.\begin{matrix}CH_2—Br\\|\\CH_2—Br\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}HS\\HN\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5 = 2\,HBr + \left.\begin{matrix}CH_2—S\\|\\CH_2—N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$$

aufzufassen, das heisst die neue Base als

$$\mu\text{-Phenylthiazolin, } \left.\begin{matrix}CH_2—S\\|\\CH_2—N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5,$$

anzusprechen.

Diese Constitutionsformel wird durch das Verhalten der Substanz bei der Oxydation durchaus bestätigt, wie aus Folgendem erhellt.

Eine Lösung von 1.5 g Base in Salzsäure wird in einem Kolben mit 150 ccm Bromwasser versetzt, wobei die Flüssigkeit sich trübt und ein braunes Oel abscheidet. Erwärmt man nun das Ganze auf dem Wasserbade unter Umschwenken, so verschwindet das Oel allmählich und es bildet sich eine völlig klare, von überschüssigem Brom röthlich gefärbte Lösung, welche nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen dicken, bräunlichen Syrup (A) hinterlässt. Da Letzterer sehr leicht in Wasser löslich und nicht in krystallisirten Zustand überzuführen war, so wurde er nicht analysirt, sondern zur weiteren Zerlegung mit circa 15 ccm rauchender Salzsäure im Rohr auf 150—160° 3 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten war der flüssige Rohrinhalt mit langen, flachen Nadeln durchsetzt, welche sich als Benzoë-

[1]) Diese Berichte XV, 343.

säure erwiesen; das Filtrat von der Benzoësäure lieferte nach dem Eindunsten und Umkrystallisiren der verbliebenen Kruste die charakteristischen Krystalle des Taurins, $SO_3H.C_2H_4.NH_2$.

Hieraus konnte man schliessen, dass der Syrup (A)

Benzoyltaurin $\begin{matrix} CH_2.SO_3H \\ CH_2.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$

darstellt, dessen Entstehung aus dem Phenylthiazolin keiner Erläuterung bedarf.

Aber nicht bloss an den Spaltungsproducten Taurin und Benzoësäure wurde das Benzoyltaurin erkannt, sondern es gelang auch, ein Silbersalz desselben zu bereiten. Zu dem Ende wurde der Syrup in Wasser gelöst, mit Silbercarbonat abgesättigt, die Lösung abfiltrirt (vom Bromsilber) und eingeengt, worauf beim Erkalten flache, zu Kugeln vereinigte Blättchen anschossen; bei 80° getrocknet enthielten sie

32.12 pCt. Ag; f. $C_9H_{10}AgNSO_4$ ber.: 32.14 pCt. Ag.

Durch den Nachweis von Benzoyltaurin bezw. von Taurin als Spaltungsproduct der oxydirten Base ist erwiesen, dass die zuvor von Brom besetzten Affinitäten des Aethylens in der Base C_9H_9NS durch Schwefel und Stickstoff abgesättigt sind, wie es die oben angegebene Bildungsgleichung des Phenylthiazolins veranschaulicht.

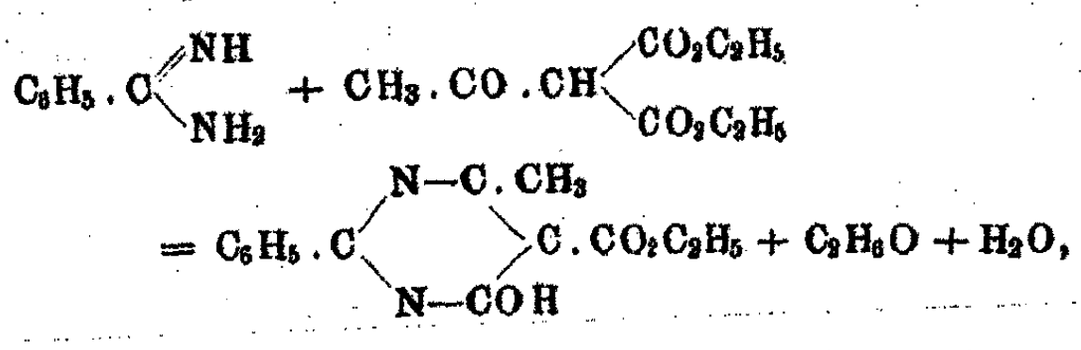
Die neue Base ist nicht das einzige Product der Wechselwirkung zwischen Thiobenzamid und Aethylenbromid, wie schon die Ausbeute (etwa 30 pCt. der Theorie) verräth. Ueberdies verläuft die Reaction unter veränderten Bedingungen in anderer Weise: steigert man z. B. die Temperatur des Gemisches nicht über 100°, so entsteht nach kurzer Zeit ein Additionsproduct (anscheinend 1 Molekül Bromid auf 2 Moleküle Thiamid enthaltend); dasselbe erleidet durch kochendes Wasser eine eigenthümliche Zersetzung, mit deren Untersuchung wir gegenwärtig beschäftigt sind.

---

26. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Benzamidin auf Acetylmalonsäureäther.

(Eingegangen am 28. Januar.)

In der letzten Abhandlung[1]) »über Pyrimidine« habe ich der Gesellschaft mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Acetylmalonsäureäther auf Benzamidin die Reaction nicht in normaler Weise im Sinne der Gleichung verläuft:



dass also nicht der erwartete Phenylmethyloxypyrimidin-β-carbonsäureäther entsteht, sondern dass unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol das aus Acetessigäther und Benzamidin zu erhaltende Phenylmethyloxypyrimidin sich bildet. Gleichzeitig ist a. a. O. mitgetheilt worden, dass unter veränderten Bedingungen ein anderer Körper noch zu entstehen scheint. Mit Hülfe des Hrn. Dr. Wolffenstein habe ich diese Reaction weiter verfolgt und bin dabei zu nicht uninteressanten eigenthümlichen Reactionen gelangt.

Bei der Darstellung der Pyrimidine wird im Allgemeinen der Weg eingeschlagen, dass eine Lösung von salzsaurem Benzamidin mit der äquivalenten Menge Natronlauge und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge des substituirten Acetessigäthers versetzt längere Zeit, gewöhnlich mehrere Wochen, bei Zimmertemperatur stehen gelassen wird. Nun war bereits früher die Beobachtung gemacht worden, dass es in vielen Fällen vortheilhaft ist, nicht Natronlauge, sondern Kaliumcarbonat zum Freimachen des Benzamidins zu verwenden. In der That zeigte sich auch beim Acetylmalonsäureäther, dass das Benzamidin dann mit ihm nur das seit langer Zeit bekannte Phenylmethyloxypyrimidin bildet, wenn Natronlauge zum Freimachen des Amidins verwendet wird. Wenn man dagegen das Benzamidinsalz mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung und dann mit Acetylmalonsäureäther versetzt und stehen lässt, so scheiden sich allmählich statt der breiten langen Nadeln des oben erwähnten Pyrimidins körnige

[1]) Diese Berichte XXII, 2617.

Krystalle ab. Die Untersuchung dieser Krystalle hat anfangs mancherlei Schwierigkeit bereitet, weil es sich um die Trennung von dem gleichzeitig entstandenen Pyrimidin handelte und weil die neue Verbindung sehr leicht zersetzlich ist. Die Reindarstellung gelang endlich in der Weise, dass man die Krystalle, nachdem sie abgesaugt und mit Wasser, etwas Alkohol und etwas Aether gewaschen worden waren, wiederholt aus Aceton umkrystallisirte und an der Luft, nicht im Exsiccator, trocknen liess. So wurden weisse, körnige, bei 71° schmelzende Krystalle erhalten, welche lufttrocken ein Molekül Wasser enthalten, das sie beim Trocknen über Schwefelsäure und bei 50—55° ganz allmählich verlieren, und welche beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in eigenthümlicher Weise sich zersetzen.

Die Analyse der bei 50° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_{19}H_{30}N_4O_4$:

	Berechnet	Gefunden	
C	61.9	62.4	62.5 pCt.
H	5.4	6.4	6.5 »
N	15.2	14.86	— »

Die lufttrockene Substanz verlor 4.6 pCt. Wasser, berechnet für $1\,H_2O$ 4.6 pCt. In lufttrockenem Zustande besitzt demnach die Verbindung die Zusammensetzung $C_{19}H_{30}N_4O_4 + H_2O$. Die gefundene Zusammensetzung lässt sich nicht anders als durch die Gleichung erklären:

$$2\,C_6H_5.C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + CH_3.CO.CH\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

$$= CH_3.CO.CH\begin{matrix}CO.NH.C.C_6H_5\\CO_2H\quad C_6H_5.C(NH)NH_2\end{matrix} + 2\,C_2H_6O,$$

(NH über C)

d. h., es wird der Acetylmalonsäureäther verseift und es bildet sich zum Theil das Benzamidid, zum Theil das Benzamidinsalz der Acetylmalonsäure. Ja man könnte sogar annehmen, dass bei gewöhnlicher Temperatur lediglich das um $1\,H_2O$ reichere Benzamidinsalz der Acetylmalonsäure entsteht, also

$$CH_3.CO.CH<\begin{matrix}CO_2H.C_7H_8N_2\\CO_2H.C_7H_8N_2\end{matrix} = C_{19}H_{22}N_4O_5,$$

welches schon über Schwefelsäure, leichter bei 50—55° unter Abspaltung von Wasser in das Amidid übergeht. Jedoch hat diese Annahme wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Soweit würde die Reaction nur unerhebliches Interesse bieten. Erhitzt man aber diese Substanz langsam bis schliesslich 200°, so zersetzt sie sich, es entweicht

Ammoniak, etwas Kohlensäure, dann eine Flüssigkeit, schliesslich ein fester Körper, und es bleibt ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol sehr schwer löslicher Körper zurück, der entweder aus Alkohol oder besser aus Pyridin, worin er leicht löslich ist, umkrystallisirt, kleine, weisse Nadelbüschel bildet und bei 289° schmilzt. Durch die Analyse wurde für diesen Körper die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}N_3O$ festgestellt:

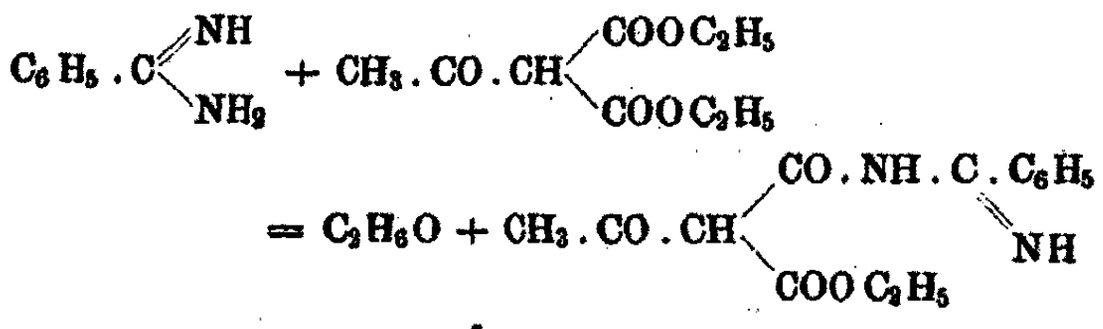
	Berechnet	Gefunden	
C	72.2	71.66	72.3 pCt.
H	4.4	4.5	4.6 »
N	16.8	16.3	16.5 »

Folglich ist dieser Körper aus dem Vorhergehenden im Sinne folgender Gleichung entstanden:

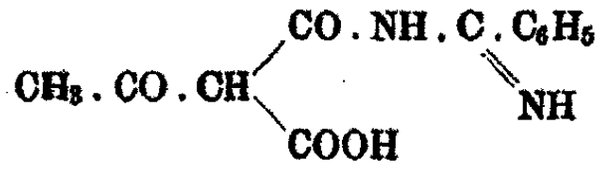
$$C_{19}H_{20}N_4O_4 = C_{15}H_{11}N_3O + NH_3 + C_4H_6O_3.$$

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dass der nach dieser Gleichung sich berechnende Gewichtsverlust von 32.3 pCt. thatsächlich beim Erhitzen der Substanz eintritt, denn 4.6 g Substanz verloren 1.4 g = 30.4 pCt.

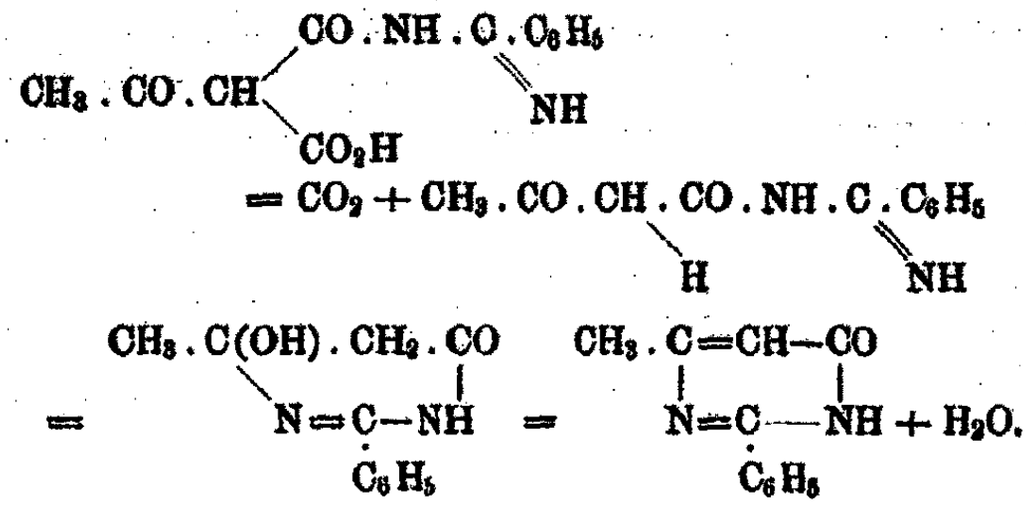
Die Entstehung dieses Körpers ist leicht zu erklären und völlig entsprechend der Bildung des gewöhnlichen Phenylmethyloxypyrimidins. Bei Gegenwart von Natronlauge nämlich zersetzt sich, wie aus den oben mitgetheilten Thatsachen erhellt, der Acetylmalonsäureäther nach vorhergehender theilweiser Verseifung in Kohlensäure und das Derivat des Acetessigäthers, das Phenylmethyloxypyrimidin. Nehmen wir auch hier an, wie ich früher auseinandergesetzt habe, dass die erste Einwirkung der Amidine auf Acetessigäther und dessen Substitutionsproducte das Amidid ist, so würde sich in erster Phase aus dem Acetylmalonsäureäther folgendes Amidid bilden:



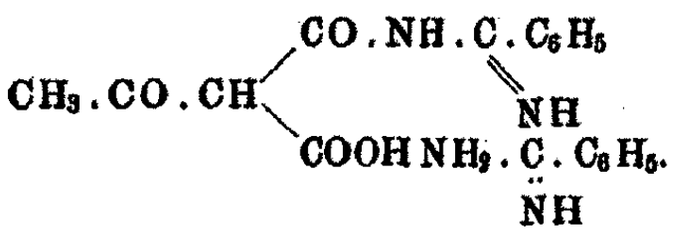
dieses Amidid würde in zweiter Phase durch die alkalisch reagirende Flüssigkeit verseift werden, so dass aus dem Halbäther die freie Säure entsteht:



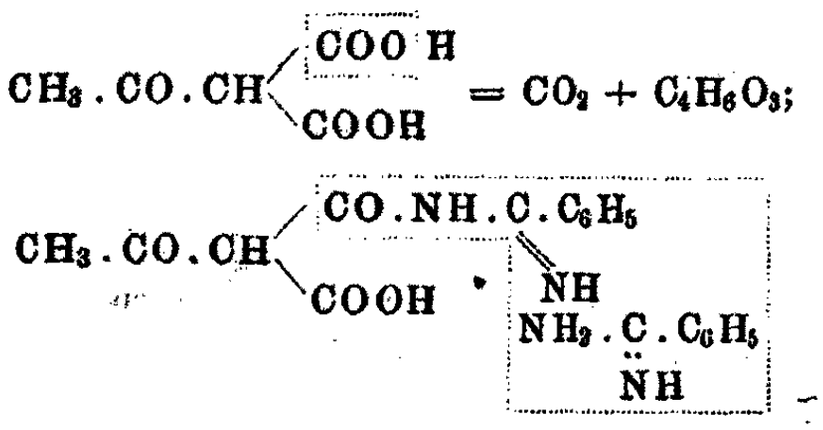
Bei Gegenwart freier Natronlauge zerfällt diese Säure oder vielmehr deren Natriumsalz in Kohlensäure und das zum Phenyloxypyrimidin führende Zwischenproduct:



Dagegen findet bei Gegenwart von Kaliumcarbonat keine Kohlensäureabspaltung statt, sondern es scheidet sich das Benzamidinsalz der Benzamidylacetylmalonsäure aus:

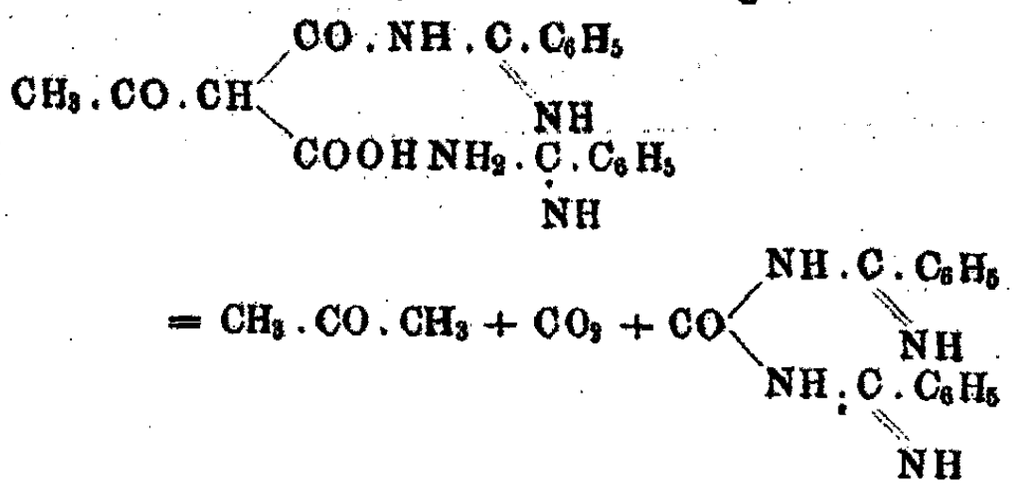


Dieses Salz ist es, welches bei 71° schmilzt und oben als $C_{19}H_{20}N_4O_4$ zusammengesetzt beschrieben worden ist. Aber auch dieses Salz zersetzt sich gerade so wie vorher auseinandergesetzt worden ist, indem das Molekül der Acetylmalonsäure sich in Kohlensäure und Acetessigsäure spaltet:

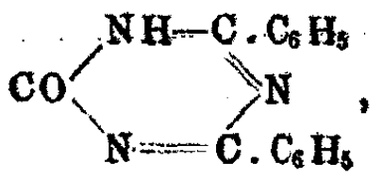


nur dass in unserem Falle die Acetessigsäuregruppe ohne das Benzamidinradical für sich abgespalten wird und selbstverständlich in Kohlensäure und Aceton zerfällt. Das Benzamidinradical aber bleibt

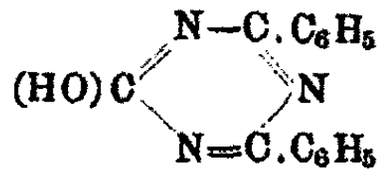
mit dem Carbonyl verbunden, welches mit dem zweiten Benzamidinmolekül sich zu Benzamidylharnstoff vereinigt:



Der Benzamidylharnstoff spaltet aber gleichzeitig Ammoniak ab und nun entsteht der Körper:



welcher wahrscheinlich sofort zu



sich umlagert. Es entsteht demnach eine Substanz, welche zwischen den eigenthümlichen trimolecularen Cyanalkylen und der Cyanursäure steht und als Diphenyloxykyanidin bezeichnet werden mag.

Thatsächlich löst sich die Substanz ziemlich leicht in verdünnter Natronlauge und wird durch concentrirtere Natronlauge sowohl wie durch Salzsäure daraus gefällt, löst sich zwar auch in concentrirter Salzsäure, scheidet sich aber aus dieser Lösung schon bei Zusatz von verhältnissmässig wenig Wasser aus. Dass die Substanz nicht nur die erwähnte Zusammensetzung besitzt, sondern dass sie aus vorher entstandenem Harnstoff sich bildet, wurde dadurch nachgewiesen, dass der Benzamidylharnstoff aus Chlorkohlenoxyd und Benzamidin dargestellt wurde. Hierbei wurde die mit der hier beschriebenen identische, bei 289° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{11}N_3O$ erhalten. Doch soll darüber erst in einer späteren Mittheilung Genaueres angegeben werden.

Wie erwähnt, destillirt beim Erhitzen der Verbindung $C_{19}H_{20}N_4O_4$ ausser Ammoniak und Kohlensäure auch eine Flüssigkeit über. In dieser Flüssigkeit konnte Aceton durch die Jodoformreaction mittelst Ammoniak nachgewiesen werden, sie bestand aber keineswegs aus reinem Aceton. Erwägt man jedoch, dass auch abgesehen davon, dass verhältnissmässig geringe Substanzmengen jedesmal zur Ver-

fügung standen, hier gleichzeitig Ammoniak und Aceton sich bilden, so versteht man leicht, wie neben kleinen unveränderten Acetonmengen die grosse Zahl von Producten, welche Ammoniak aus Aceton erzeugt, entstehen und die Untersuchung der im Destillate enthaltenen einzelnen Verbindungen vereiteln musste.

Ich freue mich, am Schluss dieser Abhandlung Hrn. Dr. Wolffenstein für die Ausdauer, mit welcher er mich bei dieser Untersuchung unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen zu können.

Berlin, im Januar 1890.

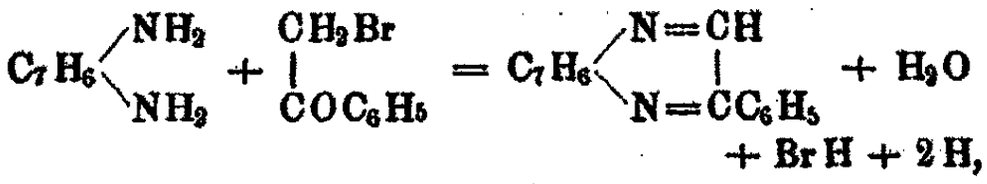
---

27. Eug. Lellmann und A. Donner: Ueber die Constitution der aus 1-3-4-Toluylendiamin und Bromacetophenon entstehenden Chinoxaline.

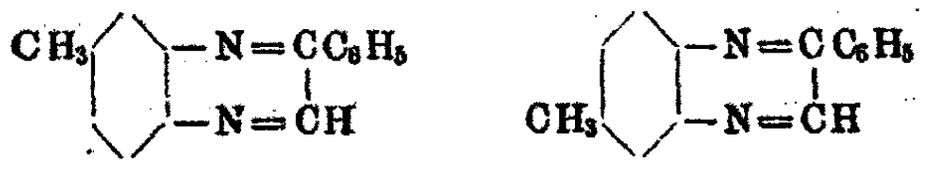
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

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

Der Eine von uns (Donner) hat in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Städel im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Darmstadt bisher nicht veröffentlichte Versuche über die Einwirkung von Bromacetophenon auf 1-3-4-Toluylendiamin ($CH_3 = 1$) ausgeführt und gefunden, dass, wie schon Hinsberg[1]) beobachtet hatte, hierbei folgender Vorgang statthat:



d. h. es entsteht unter Austritt von Wasserstoff, welcher ein anderes Molekül Bromacetophenon zu Acetophenon reducirt, Phenyltoluchinoxalin. Ferner wurde nachgewiesen, dass in Uebereinstimmung mit der Theorie bei dieser Reaction zwei isomere Phenyltoluchinoxaline vom Schmelzpunkt 136° resp. 79° sich bilden, es blieb jedoch unentschieden, durch welche der beiden möglichen Constitutionsformeln:



jede dieser Isomeren dargestellt wird.

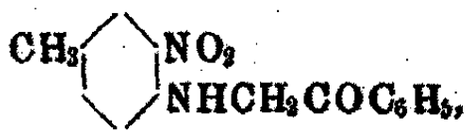
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 237, 370.

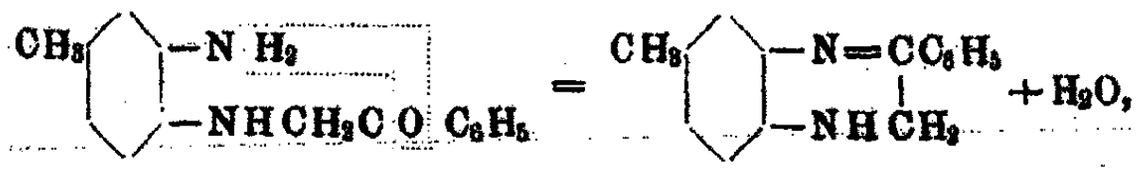
Behufs Lösung dieser Frage haben sich nun die in der Ueberschrift Genannten zu gemeinsamer Arbeit vereinigt.

Da von einem analytischen Vorgehen nicht viel zu hoffen war, so haben wir ein synthetisches Verfahren eingeschlagen und eines der beiden Chinoxaline nach Reactionen, welche keinen Zweifel über die Constitution der resultirenden Base lassen konnten, darzustellen gesucht.

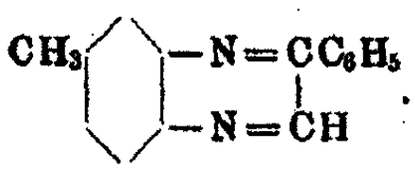
Wir gingen aus von dem Phenacylnitrotoluidin:



reducirten dieses zum Phenacyltoluylendiamin und gewannen aus diesem durch Austritt von Wasser sogleich ein Dihydrophenyltoluchinoxalin:



welches durch Oxydation in ein Phenyltoluchinoxalin von bekannter Constitution überging:



Behufs Darstellung des oben erwähnten Phenacylnitrotoluidins liessen wir zuerst Bromacetophenon und *m*-Nitroparatoluidin aufeinander wirken, ohne dass wir befriedigende Resultate erzielten. Nur als wir die alkoholische Lösung beider Substanzen wochenlang mit gebrannter Magnesia stehen liessen, erhielten wir eine kleine Menge bei 163° schmelzender Nadeln, die offenbar das gesuchte Product darstellten; mittlerweile hatten wir indessen gefunden, dass man durch Nitrirung des

Phenacyl-*p*-toluidins, $CH_3C_6H_4NH.CH_2COC_6H_5$

viel leichter zum Ziel gelangt. Diese Substanz bildet sich leicht, wenn kalt gesättigte, alkoholische Lösungen von *p*-Toluidin und Bromacetophenon im Molecularverhältniss von 2 : 1 vereinigt werden; schon nach wenigen Minuten scheiden sich aus der Flüssigkeit unter Wärmeentbindung gelbliche Tafeln aus, welche sich beständig vermehren und den Gefässinhalt schliesslich in einen Krystallbrei verwandeln.

Die so erhaltene Substanz ist noch nicht reines Phenacyl-*p*-toluidin, sondern enthält noch ein Nebenproduct, von welchem es sich sowohl durch Behandeln mit heisser concentrirter Salzsäure als auch mit Alkohol trennen lässt. Im ersteren Falle geht die Base in das salzsaure Filtrat und scheidet sich beim Erkalten aus demselben als salz-

saures Salz in Form weisser Nadeln aus; letztere liefern beim Behandeln mit Natronlauge und Umkrystallisiren des entstandenen gelben amorphen Niederschlages aus Alkohol die freie Base rein und im krystallisirten Zustande.

Ebenso lässt sich die Reindarstellung der Base in der Weise ausführen, dass man das Rohproduct mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, und die Lösung vom ungelösten Theile durch ein in einem Heisswassertrichter befindliches Faltenfilter trennt.

Bei Anwendung der geeigneten Menge Alkohol scheidet sich die Base aus dem Filtrate direct in reinem Zustande aus.

Die Base krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelb gefärbten Tafeln, welche bei 134° schmelzen. In Benzol ist die Verbindung leicht löslich, schwerer im Alkohol, Eisessig und erwärmter concentrirter Salzsäure. Das salpetersaure sowie das salzsaure Salz krystallisiren in weissen Nadeln; beide werden schon durch heisses Wasser unter Gelbfärbung zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Base farblos auf; hinreichend verdünnte Salpetersäure löst dieselbe ebenfalls, scheidet sie jedoch bald als salpetersaures Salz wieder aus. Gegen Wärme ist der Körper, vermuthlich wegen seiner Neigung zur Indolbildung, sehr empfindlich; es darf daher beim Trocknen eine Temperatur von 60° nicht überschritten werden. Alkoholische Lösungen färben sich beim Erwärmen roth.

0.1730 g lieferten 10 ccm Stickstoff bei 19° und 732 mm.

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
N 6.22	6.39 pCt.

Aus dem bei der Extraction der Base aus dem Rohproducte ungelöst bleibenden Theile lässt sich durch Auskochen mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Xylol der neben dem Phenacyltoluidin gebildete Körper in reinem Zustande in Form kurzer, weisser Nadeln erhalten. Er schmilzt erst bei 255°, ist äusserst schwer löslich in concentrirter Salzsäure, Alkohol und Benzol und wird durch Erwärmen mit Natronlauge nicht verändert. Da die Verbindung sich als stickstoffhaltig erwies, so legten die äusserst schwache Basicität und der hohe Schmelzpunkt derselben die Vermuthung nahe, dass in dem Körper das

Diphenacyl-*p*-toluidin, $CH_3C_6H_4N(CH_2COC_6H_5)_2$,

vorliege. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte diese Annahme.

0.3165 g Substanz lieferten 11.5 ccm Stickstoff bei 13° und 734 mm.

Ber. für $C_{23}H_{21}O_2N$	Gefunden
N 4.08	4.15 pCt.

Phenacyl-*m*-nitro-*p*-toluidin, $\overset{1}{C}H_3.C_6H_4.\overset{3}{N}O_2.\overset{4}{N}HCH_2COC_6H_5$.

Das unter verschiedenen Bedingungen geprüfte Verhalten des Phenacyltoluidins gegen Salpetersäure zeigte, dass diese Base äusserst leicht durch letztere angegriffen und in Nitroverbindungen übergeführt wird. Eine 22 procentige wässerige Salpetersäure ist bereits im Stande, die Base in eine Mononitroverbindung umzuwandeln, während eine 65 pCt. NO_3H enthaltende Säure bereits eine Dinitroverbindung erzeugt.

Um erstere darzustellen, brachten wir das Phenacyltoluidin mit der 30fachen Menge einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.138 zusammen.

Die Base nimmt unter dem Einflusse der Säure zunächst in Folge von Nitratbildung eine weisse Farbe an, welche bald in ein immer intensiver werdendes Gelb übergeht, während gleichzeitig ein Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Da die bereits nitrirten Theilchen der Base andere unveränderte leicht umhüllen und vor dem Angriffe der Säure schützen, so ist es zweckmässig, die Base mit der Säure im Mörser zu einer gleichmässigen Mischung anzureiben und während des Stehens die Mischung noch einige Male im Mörser zu verreiben. Nach 48stündigem Stehen wurde die Mischung in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Substanz getrennt. Das erhaltene Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in Form goldgelber Nadeln erhalten, welche bei 163—165° unter Zersetzung schmolzen.

Bei der Darstellung des Körpers ist besondere Sorgfalt auf eine möglichst vollständige Nitrirung zu legen, da sich aus einem Gemische von Nitroverbindung und Base erstere kaum völlig isoliren lässt.

Eine Stickstoffbestimmung der bei 60° getrockneten Substanz ergab:

0.2040 g Substanz lieferten 18.8 ccm Stickstoff bei 22° und 734 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
N	10.37	10.07 pCt.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und Chloroform — aus welch' letzterem sie sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in prismatischen Krystallen ausscheidet —, schwerer in Alkohol.

Durch seinen Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften identificirt sich der Körper mit der aus *m*-Nitro-*p*-toluidin und Bromacetophenon gewonnenen Verbindung, sodass über die Stellung der Nitrogruppe kein Zweifel herrschen kann.

Dinitrophenacyl-*p*-toluidin, $C_{15}H_{13}O_5N_3$.

Unsere ersten Nitrirungsversuche des Phenacyltoluidins waren mit einer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 ausgeführt; in dieser löst sich die Base leicht auf, und aus der Lösung scheidet sich nach

kurzer Zeit das Dinitroderivat als gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Man fügt dann Wasser hinzu, sammelt den Niederschlag und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

Die so erhaltene Verbindung bildet goldgelbe Nadeln, welche bei 156° unter lebhafter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Der Körper löst sich schwer in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform; beim Erhitzen mit Natronlauge geht er mit rother Farbe unter Zersetzung in Lösung.

Eine Stickstoffbestimmung der bei 60° getrockneten Substanz ergab:

0.1677 g Substanz lieferten 20.5 ccm Stickstoff bei 22° und 736 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_5N_3$		Gefunden
N	13.33	13.39 pCt.

Reduction des Phenacyl-*m*-nitro-*p*-toluidins.

Wird das Phenacyl-*m*-nitro-*p*-toluidin mit reducirenden Agentien zusammengebracht, so geht es in die zugehörige Amidoverbindung Phenacyltoluylendiamin über, welche aber nicht beständig ist, sondern sogleich in Wasser und Dihydrophenyltoluchinoxalin zerfällt. Aber auch dieses Dihydroproduct konnte nicht im Zustande der Reinheit dargestellt werden, da es ausserordentlich oxydirbar ist und schon an der Luft schnell in Phenyltoluchinoxalin übergeht.

Zur Ausführung dieser Umsetzungen wurde das fein zerriebene und durch ein feinmaschiges Drahtnetz gesiebte Phenacylnitrotoluidin in eine Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in concentrirte Salzsäure eingetragen. Unter dem Einflusse des Reductionsmittels verlor die Nitroverbindung ihre goldgelbe Farbe, so dass nach 24stündigem Stehen ein gelblich-weisser Niederschlag in der Flüssigkeit vorhanden war, welcher, nachdem zuvor die Reaction noch durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt war, auf einem Filter gesammelt wurde.

Beim Auswaschen dieses Niederschlages ging die gelblich-weisse Farbe desselben in Schwarz über; das bisher nur wenig gefärbte Filtrat lief jetzt rothbraun gefärbt ab und begann, eine weisse Substanz auszuscheiden. Beim Stehen an der Luft ging auch die schwarze Farbe des auf dem Filter verbliebenen Niederschlages mehr und mehr in Weiss über; eine geringe Menge desselben, auf einem Uhrglase in feuchtem Zustande ausgebreitet, war nach 12stündigem Stehen in weisse Nadeln verwandelt. Die Lösung der noch schwarzen Substanz in Alkohol war rothbraun, welche Farbe beim Zusatze oxydirender Mittel — wie Eisenchlorid eines Tropfens starker Salpetersäure, — verschwand und einer Ausscheidung weisser Nadeln Platz machte.

Das auf dem Filter gesammelte, schon theilweise oxydirte Reductionsproduct wurde in Alkohol gelöst und mit verdünnter Natronlauge versetzt. Die sich beim Stehen der Flüssigkeit ausscheidenden

Nadeln zeigten nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 79°. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz roth, mit concentrirter Salzsäure gelb. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe der rothen schwefelsauren Lösung unter Abscheidung der freien Base. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, sublimirt die Substanz, ohne Zersetzung zu erleiden. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und concentrirten Mineralsäuren, schwer in Wasser. In der salzsauren Lösung rufen Goldchlorid, Platinchlorid und Kaliumbichromat gelbgefärbte krystallinische Niederschläge hervor, in concentrirter Lösung auch Quecksilberchlorid.

0.1205 g lieferten 0.3630 g Kohlendioxyd und 0.0650 g Wasser.
0.1580 g lieferten 18 ccm Stickstoff bei 25° und 734 mm.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$		Gefunden
C	81.81	82.15 pCt.
H	5.45	5.99 »
N	12.72	12.26 »

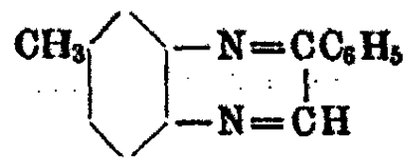
Besonders charakteristisch ist die durch Versetzen der in Eisessig gelösten Base mit einer Eisessiglösung von Quecksilberchlorid als Niederschlag entstehende Quecksilberverbindung, welche aus Eisessig in fast weissen Nadeln krystallisirt und bei 223° schmilzt.

Die Quecksilberbestimmung dieser Verbindung ergab:

I. 0.3710 g Substanz lieferten 0.1740 g Schwefelquecksilber.
II. 0.4350 g Substanz lieferten 0.2035 g Schwefelquecksilber.

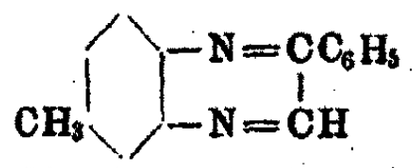
Ber. für $C_{15}H_{12}N_2 . HgCl_2$	Gefunden	
	I.	II.
Hg 40.70	40.42	40.34 pCt.

Das hier beschriebene Phenyltoluchinoxalin identificirt sich durch seinen Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften mit dem einen von den aus Toluylendiamin und Bromacetophenon gewonnenen, so dass für das andere nur noch eine Formel übrig bleibt. Wir haben demnach:



α-Phenyl-*m*-methylchinoxalin
Schmp. 79°

und



α-Phenyl-*p*-methylchinoxalin
Schmp. 136°

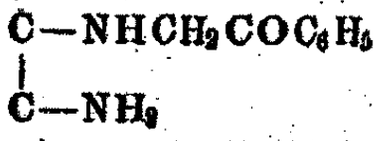
wenn wir die Stellung der Methylgruppe auf das dem Phenylreste am nächsten stehende Stickstoffatom beziehen.

28. Eug. Lellmann und A. Donner: Ueber Phen-α-phenylpazoxin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

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

In der vorhergehenden Abhandlung ist gezeigt worden, mit welcher Leichtigkeit die Gruppe



unter Wasseraustritt in einen sechsgliedrigen Ring übergeht, und es war zu vermuthen, dass derselbe Vorgang eintreten würde, wenn sich an Stelle der Imidgruppe ein Sauerstoffatom befände. Unsere in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben alsbald die Richtigkeit dieser Annahme.

o-Nitrophenolphenacyläther, $NO_2 . C_6H_4 . OCH_2CO C_6H_5$.

Möhlau [1]), welcher die Phenacyläther des Phenols und des *p*-Nitrophenols durch Erhitzen wässeriger Lösungen der betreffenden Kaliumphenolate mit Bromacetophenon dargestellt hat, bemerkt, dass die Versuche zur Erzeugung des *o*-Nitrophenolphenacyläthers an der Verharzung der Substanz gescheitert seien. Wir haben indessen die Bedingungen gefunden, unter denen sich der genannte Körper glatt und in guter Ausbeute, sowohl aus dem Silbersalz, wie aus der Kaliumverbindung des *o*-Nitrophenols bildet.

Eine alkoholische Lösung von Phenacylbromid wurde mit der berechneten Menge des in Alkohol schwer löslichen Silbersalzes des *o*-Nitrophenols versetzt und unter häufigem Umschütteln 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte sich reichlich Bromsilber gebildet, während gleichzeitig ein geringer Theil des sehr unbeständigen Silbersalzes unter Abscheidung von metallischem Silber Zersetzung erlitten hatte. Die Flüssigkeit wurde nunmehr auf dem Wasserbade erwärmt, sodann filtrirt und der Rückstand noch mehrmals mit erwärmtem Alkohol ausgelaugt. Aus den Filtraten schieden sich beim Erkalten weisse Nadeln aus, welche, durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge von in sehr geringer Menge vorhandenem *o*-Nitrophenol befreit, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 118° schmolzen und, wie die weitere Untersuchung zeigte, die gesuchte Verbindung darstellten.

Noch bequemer kommt man zum Ziel, wenn man *o*-Nitrophenolkalium und Phenacylbromid innig gemischt im Wasserbade auf 68° erhitzt; die Reaction erfolgt hierbei glatt und ohne Harzbildung. Bedingung für den Erfolg ist indessen, die angegebene Temperatur ein-

[1]) Diese Berichte XV, 2498.

zuhalten, da schon eine Erhöhung um wenige Grade eine vollständige Verharzung der Substanz zur Folge haben kann. Man hat folgendermaassen zu verfahren:

Die beiden reagirenden Substanzen werden, im molecularen Verhältnisse innig verrieben, in einen mit Steigrohr versehenen Kolben gebracht und 4 Stunden lang im Wasserbade, welches beständig auf der angegebenen Temperatur auf 68° erhalten wird, erwärmt. Um die Reaction möglichst vollständig vor sich gehen zu lassen, ist es gut, während des Erwärmens den zu einem Kuchen vereinigten Kolbeninhalt ein- bis zweimal aus dem Kolben zu entfernen und im Mörser wieder zu einem feinen Pulver zu zerreiben. Solange die Masse noch warm ist, lässt sie sich leicht glatt vom Boden des Kolbens abheben, und nach vorsichtigem Zerstossen mit einem Glasstabe aus dem Kolben entfernen, ohne dass die Zertrümmerung desselben erforderlich ist. Nach Beendigung der Reaction wird die nunmehr fast rein weisse Masse abermals zerstossen, zur Entfernung des entstandenen Bromkaliums zunächst mit Wasser, sodann — um vorhandene Spuren von *o*-Nitrophenol zu entfernen — mit verdünnter Natronlauge ausgelaugt, worauf der nunmehr verbleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so den Aether in gut ausgebildeten Nadeln, welche den bereits angeführten Schmelzpunkt zeigen.

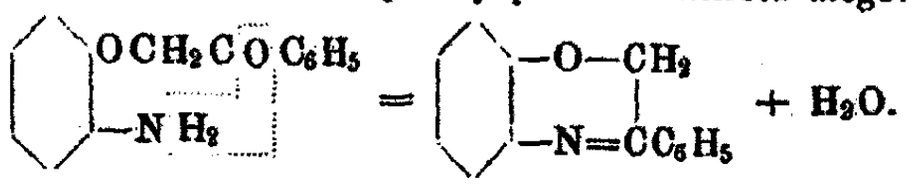
0.335 g lieferten 17.2 ccm Stickstoff bei 21° und 732 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{11}O_4N$	Gefunden
N 5.44	5.62 pCt.

Der Aether löst sich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Aether und Alkohol, kaum in Wasser und concentrirter Salzsäure. Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge geht er unter Verseifung mit rother Farbe in Lösung, welche Farbe beim Ansäuern mit Salzsäure unter Abscheidung von *o*-Nitrophenol in Gelb übergeht.

Reduction des *o*-Nitrophenolphenacyläthers.

Der eben beschriebene Niträther geht durch Reduction in das zugehörige Amidoderivat, den *o*-Amidophenolphenacyläther über, eine Substanz, die nicht isolirt werden kann, da sie sofort unter Wasserverlust eine neue Base bildet, welche unter Benutzung der Widmanschen Nomenclatur Phen-*α*-phenylpazoxin heissen möge:



Die Reduction des *o*-Nitrophenolphenacyläthers haben wir wie folgt ausgeführt:

Die fein gepulverte Substanz wurde in eine Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure eingetragen, die

Mischung unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen und hierauf noch eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Hierbei nahmen die Flüssigkeit, sowie der ungelöst bleibende Theil eine gelbe Farbe an.

Um aus dem Reactionsproducte die entstandene Base zu isoliren, wurde dasselbe in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren in gelbes Schwefelammonium eingetragen, der abgeschiedene Körper auf ein Filter gebracht, durch Auswaschen — zunächst mit Schwefelammonium, sodann mit Wasser — gereinigt und in erwärmtem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung concentrisch gruppirte weisse Nadeln aus, welche bei 102—103° schmolzen.

0.1305 g Substanz lieferten 0.3865 g Kohlendioxyd und 0.0620 g Wasser.
0.2535 g ergaben 15.5 ccm Stickstoff bei 18° und 732 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{11}ON$		Gefunden
C	80.38	80.76 pCt.
H	5.26	5.27 »
N	6.69	6.79 »

Das Phen-α-phenylpazoxin löst sich in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure mit rother Farbe, welche beim Verdünnen in Gelb übergeht. Zusatz grösserer Quantitäten Wasser scheidet die freie Base zum Theil aus der sauren Lösung aus.

Aus der salzsauren Lösung fällen Platinchlorid und Goldchlorid die entsprechenden Doppelverbindungen in Form mikroskopischer Tafeln die Platinverbindung wird durch Wasser zersetzt, lässt sich jedoch aus; bei 100° trocknen, während die Goldverbindung schon durch geringe Temperaturerhöhung zersetzt wird.

Eine Platinbestimmung des Platindoppelsalzes ergab:

0.3005 g Substanz gaben 0.069 g Platin.

Berechnet für $(C_{14}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	23.50	22.96 pCt.

Auch Kaliumbichromat ruft in der salzsauren Lösung einen gelben, beim Stehen dunkler werdenden Niederschlag hervor, während Zinnchlorür erst nach einiger Zeit eine Ausscheidung bewirkt.

Die Base ist leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und Mineralsäuren, löslich in Alkohol und Ligroïn, schwerer in warmem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in Blättchen krystallisirt.

Beim Erwärmen auf dem Uhrglase schmilzt die Base unter Verbreitung eines angenehmen, orangeartigen Geruches; beim Erhitzen im Röhrchen destillirt sie zum Theil unzersetzt.

29. R. Zaertling: Ueber einige Derivate des Nitro-β-Naphtochinons.

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

Die grosse Reactionsfähigkeit, welche das β-Naphtochinon gegen Orthodiamine, Phenylhydrazin und Hydroxylamin zeigt, liessen es wünschenswerth erscheinen, einmal ein Substitutionsproduct desselben in dieser Richtung zu untersuchen. Hr. Dr. O. N. Witt, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, schlug mir als solches das von Stenhouse und Groves[1]) entdeckte Nitro-β-Naphtochinon vor. Die Resultate, welche ich bei der Einwirkung von Orthophenylendiamin, Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Nitro-β-Naphtochinon erhalten habe, weichen zum Theil von den am β-Naphtochinon erhaltenen ab und sind im folgenden zusammengestellt.

Für die Darstellung des Nitro-β-Naphtochinons habe ich es, gerade so, wie dies auch M. Latten[2]) neuerdings angegeben hat, zweckmässig gefunden, die Vorschrift von Stenhouse und Groves durch Verwendung einer stärkeren Salpetersäure (spez. Gew. 1.38 statt 1,2) zu modificiren. Das Nitro-β-Naphtochinon wird selbst von der stärksten Salpetersäure nicht weiter verändert, man kann es z. B. aus Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht, in welcher es sehr löslich ist, umkrystallisiren, wobei sehr schöne Krystalle erhalten werden.

Bei der Condensation zwischen Nitro-β-Naphtochinon und Orthophenylendiamin entsteht das

Nitronaphtophenazin.

2 g Nitro-β-Naphtochinon (1 Mol.) wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1.8 g salzsaurem Orthophenylendiamin (1 Mol.) und 2.7 g Natriumacetat (2 Mol.) in 5 ccm Wasser, zu der 5 ccm Eisessig gesetzt wurden, vermischt. Beim Zusammentreffen der Lösungen wurde die Farbe des Gemisches orange und es schied sich ein pulveriger Körper aus. Zur Vollendung der Reaction wurde das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der schmutzig gelbe Körper wurde abgesogen und mit Eisessig nachgewaschen.

Da sich das Nitronaphtophenazin beim Erhitzen zersetzt, konnte die für die meisten Azine anwendbare Reinigungsmethode der Destillation hier nicht angewandt werden. Zur Bereitung von Analysensubstanz wurde 1 Gewichtstheil des Azins aus einem Gemisch von 4 Volumtheilen Phenol und 20 Theilen Eisessig wiederholt umkrystallisirt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 203.

[2]) Inaug.-Diss., Marburg 1889.

Daraus schied es sich in schön ausgebildeten Prismen von grünlich gelber Farbe ab. Das mit Eisessig nachgewaschene und bei 120° getrocknete Azin gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_5 . NO_2 . N_2 . C_6H_4$		Gefunden I.	II.	
C	69.82	69.94	—	pCt.
H	3.27	3.70	—	»
N	15.27	—	15.34	»

Das Nitronaphtophenazin schmilzt bei 221—222°. Es ist schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin. 1 Gewichtstheil des Azins wird von 50 Theilen Eisessig bei Siedhitze gelöst, kalter Eisessig nimmt davon nur geringe Mengen auf. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht mit carminrother Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser gelb und scheidet das Azin unverändert in gelben Flocken ab. Wird die Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit nur so viel Wasser versetzt, dass die Farbe der Lösung braun ist, so scheidet sich nach einiger Zeit das zweifachsaure Salz des Nitronaphtophenazins in schimmernden braunen Blättchen aus, die auf Zusatz weniger Tropfen Wasser wieder in Lösung gehen.

Amidonaphtophenazin.

Zur Darstellung desselben wurden 2 g des eben beschriebenen Nitronaphtophenazins mit 25 ccm alkoholischem Schwefelammonium 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der gelbe Körper war dann in einem orangefarbenen übergegangen. Derselbe wurde nach dem Trocknen dreimal aus dem Vierfachen seines Gewichts Anilin umkrystallisirt. Er schied sich daraus in tief braunrothen, winzigen Kryställchen ab, die beim Zerreiben ein kirschrothes Pulver lieferten. Er wurde abgesogen und das Anilin mit Alkohol fortgewaschen. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_5 . NH_2 . N_2 . C_6H_4$		Gefunden I.	II.	
C	78.37	78.12	—	pCt.
H	4.49	5.04	—	»
N	17.14	—	17.32	»

Demnach ist der vorliegende Körper Amidonaphtophenazin eine zur Classe der Eurhodine gehörende Verbindung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 191°. In Alkohol und Aether ist er schwer löslich, etwas leichter löslich in Benzol. Diese Lösungen fluoresciren nicht, wie die der meisten bisher dargestellten Eurhodine. Sehr leicht löslich ist das Amidonaphtophenazin in siedendem Anilin und ebenso in Phenol; aus diesen Lösungen wird es durch Aether und Alkohol in undeutlichen Krystallen abgeschieden.

Schüttelt man die tiefrothe ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, so wird sie sofort entfärbt, und aus der salzsauren Flüssigkeit scheidet sich ein flockiger gelber Körper ab, das salzsaure Salz des vorliegenden Eurhodins. Dasselbe ist ein wenig in siedendem Wasser löslich; wird diese Lösung mit etwas Ammoniakwasser versetzt, so wird dadurch das Eurhodin in tiefrothen Flocken niedergeschlagen. Während bei den meisten bislang bekannten Eurhodinen die freie Base gelb, ihre Salze dagegen roth gefärbt sind, verhält es sich demnach bei dem hier in Frage kommenden gerade umgekehrt, hier sind die Salze gelb, die freie Base dagegen roth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Amidonaphtophenazin mit brauner Farbe, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in gelb umschlägt. Es sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen in wolligen karminrothen Flocken, die sich unter dem Mikroskop als Haufwerk haarfeiner Krystallnadeln ausweisen.

Versuche, aus dem Nitro-β-Naphtochinon und Orthophenylnaphtylendiamin eine Azoniumbase darzustellen, führten zu keinem Resultate. Während sich also das Nitro-β-Naphtochinon Orthophenylendiamin gegenüber wie jedes andere Orthodiketon verhält, stimmt es mit diesem in Bezug auf substituirte Orthodiamine nicht überein.

Nitro-β-Naphtohydrochinon.

Da ich bei den nachstehenden Untersuchungen als Reactionsproduct mehrfach das Nitro-β-Naphtohydrochinon erhielt, habe ich mir zum Vergleich eine grössere Menge dieses bereits von Groves[1]) dargestellten Körpers bereitet und daran einige Beobachtungen gemacht, die ich anführen möchte, ehe ich die betreffenden Reactionen beschreibe. In der angezogenen Abhandlung giebt Groves an, dass das Nitro-β-Naphtohydrochinon unlöslich in Wasser sei. Da das β-Naphtohydrochinon leicht durch Reduction mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure aus dem β-Naphtochinon dargestellt werden kann, glaubte ich auf analoge Weise zu dem Hydrochinon des Nitro-β-Naphtochinons kommen zu können. Zu dem Ende schlemmte ich fein gepulvertes Nitro-β-Naphtochinon mit wenig Wasser an und fügte so lange eine gesättigte wässrige Lösung von schwefliger Säure hinzu, bis alles gelöst war. Aus der orangegelben Lösung schied sich, auch wenn sie Tage lang sich selbst überlassen wurde, nichts ab. Da nach Groves das Nitro-β-Naphtohydrochinon sich leicht in Aether lösen soll, versuchte ich, es mit Aether aus der Reductionsflüssigkeit auszuschütteln; der Aether nahm aber nichts aus ihr auf. Nun dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade ein; dabei schlug

[1]) Journ. of the chem. Society; 45, 1884, I., 299.

schon nach kurzer Zeit die gelbe Farbe in orangeroth um und die Abscheidung tiefrother Krystalle begann. Als die Flüssigkeit ziemlich weit eingedampft war, liess ich erkalten, wobei sich die Menge der Krystalle noch vermehrte, sammelte dieselben auf einem Filter und wusch mit kaltem Wasser nach. In seinen Eigenschaften, besonders in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel, stimmte der so erhaltene Körper völlig mit dem von Groves durch Reduction des Nitro-β-Naphtochinons mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltenen überein. Die bei der Reduction des Nitro-β-Naphtochinons mit schwefliger Säure beobachteten Erscheinungen finden vielleicht in der Annahme der Bildung einer Doppelverbindung mit schwefliger Säure oder Schwefelsäure, die dann beim Eindampfen gespalten wird, ihre Erklärung.

Die Ausbeute an Nitro-β-Naphtohydrochinon betrug bei diesem Reductionsverfahren 60 pCt.; der Rest liess sich nicht durch Eindampfen gewinnen, da die gebildete Schwefelsäure sehr bald verkohlend wirkte. Da die Ausbeute bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure auf 95 pCt. steigt, so habe ich mich später dieses Reductionsmittels bedient. Dieses Verfahren gelingt sehr leicht, wenn man genau theoretische Mengenverhältnisse anwendet und mit verdünnten Lösungen arbeitet.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus dem fünfzehnfachen Gewicht Benzol und zweimaligem Umkrystallisiren aus dem vierfachen Gewicht Eisessig zeigte das Nitro-β-Naphtohydrochinon den Schmelzpunkt 159.5°; in der Abhandlung von Groves ist hierüber nichts angegeben, ebenso fehlen dort analytische Belege.

Die bei 85° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_5.(OH)_2.NO_2$		Gefunden I.	II.	
C	58.54	58.65	—	pCt.
H	3.41	3.77	—	»
N	6.83	—	6.91	»

In siedendem Wasser ist es mit gelbbrauner Farbe löslich, wenn auch nur in ziemlich geringer Menge; beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung rothe Flocken ab, die aus feinen Krystallnädelchen bestehen. In verdünntem Ammoniak löst sich das Nitro-β-Naphtohydrochinon mit tiefbrauner, in verdünnter Kali- oder Natronlauge mit tiefgrüner Farbe; beim Ansäuern mit Salzsäure scheiden diese Lösungen es unverändert wieder ab. Beim Stehen oder schneller beim Schütteln mit Luft wird die Farbe der alkalischen Lösungen heller, und Salzsäure scheidet dann nichts mehr aus ihnen ab. Die wässrige Lösung macht beim Kochen mit kohlensaurem Baryt aus diesem Kohlensäure frei; ebenso verhält sie sich gegen kohlensaures

Alkali. In kalter concentrirter Schwefelsäure ist das Nitro-β-Naphtohydrochinon nicht löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es unzersetzt in prachtvollen langen, dem sublimirten Alizarin ungemein ähnlichen, rothen Nadeln.

Es ist ein schwacher, beizenfärbender Farbstoff; Eisenbeize wird gelbbraun, Chrombeize blass indigoblau und Thonerdebeize roth angefärbt; diese Färbungen sind nicht seifenbeständig.

Das Nitro-β-Naphtohydrochinon besitzt einen an Juglon erinnernden Geruch und ist mit Wasserdampf etwas flüchtig.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitro-β-Naphtochinon.

Während aus Phenylhydrazin und β-Naphtochinon nach den Untersuchungen von Zincke und Bindewald[1]) mit Leichtigkeit das β-Naphtochinonhydrazid entsteht, reducirt das Phenylhydrazin, wie auch immer die Versuchsbedingungen gewählt werden mögen, das Nitro-β-Naphtochinon zu Hydrochinon. Als Zersetzungsproducte des Phenylhydrazins wurden dabei beobachtet: Benzol, Azobenzol, Anilin und Stickstoff.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Nitro-β-Naphtochinon.

In das β-Naphtochinon lassen sich nach einander durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin zwei Oximgruppen einführen; in anderer Art verläuft die Reaction zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Nitro-β-Naphtochinon.

2 g Nitro-β-Naphtochinon (1 Mol.) wurden mit 20 ccm Eisessig oder Alkohol angeschlemmt, und eine Lösung von 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) in wenig Wasser hinzugegeben; nach kurzer Zeit ging das Nitro-β-Naphtochinon in einen krystallinischen gelben Körper über; die alkoholische Flüssigkeit reagirte nach beendeter Reaction sauer, es wurde also Salzsäure abgespalten. Der Verlauf der Reaction ist der gleiche, wenn man gleich anfangs Salzsäure zusetzt, oder die entstehende Salzsäure durch Zusatz von Natriumacetat abstumpft.

Da das Nitro-β-Naphtochinon bei Gegenwart alkalischer Lösungen nicht beständig ist, so konnte die Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung nicht untersucht werden.

Beim Kochen des neuen Körpers mit Eisessig, Phenol, Alkohol oder Wasser wurde Stickstoff abgespalten und nach und nach ging alles in Lösung; bei den drei ersten Lösungsmitteln war dieselbe tiefroth, beim letzteren orange. Die letztere schied nichts ab, ein

---

[1]) Diese Berichte XVII, 3030.

Zersetzungsproduct konnte daraus nicht isolirt werden. Aus den anderen Lösungen fällte Wasser einen tiefrothen Körper, der mit dem Nitro-β-Naphtohydrochinon identificirt wurde. Beim Kochen mit Salzsäure traten dieselben Erscheinungen auf, nur schied sich das Hydrochinon gleich ab.

Aether und Aceton nehmen, selbst bei Siedhitze nichts von dem gelben Körper auf, verändern ihn aber auch nicht. In ganz geringem Maasse lösen ihn, scheinbar unzersetzt, Benzol, Toluol und Xylol; aus den schwach gelb gefärbten Lösungen fällt Ligroin Spuren eines schmutzig gelben, flockigen Körpers.

Zur Darstellung von Analysensubstanz verrieb ich reines Nitro-β-Naphtochinon mit wenig Alkohol zu einem gleichmässigen Brei und fügte etwas mehr als die von der Theorie verlangte Menge salzsaures Hydroxylamin hinzu, das Gemisch wurde dann so lange verrieben, bis unter dem Mikroskop kein Nitro-β-Naphtochinon mehr darin zu erkennen war. Die zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschene Substanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Trocken ist sie ein schwach gelb gefärbtes, ungemein hygroskopisches Pulver, das bei 140—141° unter lebhafter Gasentwicklung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt.

Ber. für $C_{10}H_5.O_2.NO_2.NH_2.OH$		Gefunden I.	II.	
C	50.85	50.75	—	pCt.
H	3.39	4.31	—	»
N	11.86	—	12.02	»

Wie die Analyse ergiebt, liegt hier ein Additionsproduct zwischen Nitro-β-Naphtochinon und Hydroxylamin vor, das beim Kochen mit Essigsäure oder anderen Lösungsmitteln unter Bildung von Nitro-β-Naphtohydrochinon zersetzt wird. Das zunächst addirte Hydroxylamin wirkt also lediglich als Reductionsmittel, wenn auch der Verlauf dieser Reaction kein glatter ist.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Additionsproduct mit blassgrüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in gelb übergeht.

Ich bin mit der Untersuchung weiterer Derivate des Nitro-β-Naphtochinons beschäftigt.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

30. Christian Göttig: Ueber eine Verbindung des Chlorcalciums mit normalem Propylalkohol, welche sich auf dem Wasser bewegt.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Aus einer Auflösung von wasserfreiem Chlorcalcium in normalem Propylalkohol krystallisirt eine Verbindung von der constanten Zusammensetzung $CaCl_2 + 3C_3H_8O$, welche sich, wie die früher[1]) beschriebenen Verbindungen der Alkalien mit Alkoholen, auf der Wasseroberfläche bis zur Auflösung lebhaft bewegt, ohne dass nach bisherigen Ermittelungen ein gasförmiger Körper frei wird.

Die Verbindung wurde gelegentlich einer Entwässerung des normalen Propylalkohols zuerst beobachtet. Als ich den käuflichen etwas wasserhaltigen Propylalkohol nach öfterem Schütteln und längerem Stehenlassen mit Chlorcalcium destillirte, schieden sich, nachdem die Destillation unterbrochen war, in dem erkalteten Gefäss 2 Stoffe von gänzlich verschiedenem Aussehen ab. Der eine, welcher unten lagerte, war fast undurchsichtig und erwies sich als wasser- und alkoholhaltiges Chlorcalcium von variabler Zusammensetzung, die darüber befindliche durchsichtige Schicht nadelförmiger Krystalle als eine wasserfreie Verbindung des Chlorcalciums mit normalem Propylalkohol. — Dieselbe wurde zwischen Fliesspapier getrocknet und untersucht. Die Bestimmung des Alkohols wurde durch vorsichtiges Erhitzen und nachheriges Glühen, die des Calciums durch Ueberführung in Calciumsulfat ausgeführt.

Die Analyse ergab Resultate, welche der oben angegebenen Formel entsprechen:

Ber. für $CaCl_2 + 3C_3H_8O$		Gefunden
Ca	13.74	13.68 pCt.
C_3H_8O	61.85	62.12 »

Um zu ermitteln, ob die durch obige Analyse festgestellte Zusammensetzung eine variable, nur zufällige oder eine constante sei, wurde das betreffende Salz sorgsam getrocknet und aus gereinigtem Propylalkohol, dessen Siedepunkt mittelst eines von der physikalischen Reichsanstalt begutachteten Normalthermometers controllirt war, umkrystallisirt. Dies wurde durch Erhitzen in einem Kolben ausgeführt, der mit Liebig'schem Kühler und zur Aufnahme des Alkohols mit einer hermetisch verschliessenden Vorlage in Verbindung stand, mit welcher eine Röhre communicirte, die zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einem Trockenapparat verbunden war. Das auf solche Weise wiedergewonnene Salz ergab bei der Untersuchung fast dieselben Resultate wie oben.

---

[1]) Diese Berichte XX, 543, 1094, 1908; XXI, 561, 1832.

	Berechnet	Gefunden	
Ca	13.74	13.52	13.22 pCt.
C_3H_8O	61.85	62.19	— »

Die nach hier beschriebenen Methoden dargestellte und untersuchte Verbindung besteht aus kurzen nadelförmigen durchscheinenden Krystallen, deren Dichtigkeit die des Wassers wenig übertrifft.

In kleinen losen Stückchen auf Wasser geworfen, bewegt sich die Substanz auf dessen Oberfläche unter Auflösung und Abgabe des Propylalkohols, welcher letztere bei der Destillation der wässerigen Lösung sich mit dem Wasser verflüchtigt. In compacten Stücken sinkt das Salz im Wasser und löst sich langsamer. An der Luft nimmt die Substanz Wasser auf:

0.8939 g wogen nach $2^1/_2$ Stunden 0.9316 g
0.8939 g wogen nach 5 Stunden 0.9552 g
0.8939 g wogen nach $6^3/_4$ Stunden 0.9610 g

Das Gewicht hatte also in $6^3/_4$ Stunden um ca. 7.6 pCt. zugenommen. — Nach 24 Stunden war die Substanz in dem aufgenommenen Wasser fast ganz zerflossen.

Im Exsiccator über Schwefelsäure wird der Alkohol allmählich bis zu 50 pCt. des Substanzgewichtes abgegeben, wobei eine undurchsichtige Masse von höherem specifischen Gewicht zurückbleibt, welche sich nicht mehr auf der Wasseroberfläche bewegt.

31. Paul Seidel: Triphendioxazin als Oxydationsproduct des Orthoamidophenols.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Im Jahre 1879 wurde im hiesigen Laboratorium von G. Fischer die Beobachtung gemacht, dass aus salzsaurem Orthoamidophenol in wässeriger Lösung durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz neben einem braunen, amorphen, in vorwiegender Menge sich bildenden Farbstoffe ein in granatrothen Krystallen sublimirender Körper entsteht [1]). Dem letzteren wurde damals auf Grund mehrerer Analysen die Formel $C_{24}H_{16}N_3O_2$ zugeschrieben [2]).

[1]) Journ. für prakt. Chem. (2), 19, 317.

[2]) Im Aufsatz von G. Fischer ist durch einen Druckfehler die Formel $C_{24}H_{10}N_3O_2$ statt der obigen aus den mitgetheilten Analysen hervorgehenden angegeben.

Beauftragt von Hrn. Professor Schmitt, nahm ich diese Untersuchung wieder auf und theile nun die bisher erhaltenen Resultate mit, welche Aufschluss über die Constitution des rothen Farbstoffes gegeben haben.

Die Oxydation des *o*-Amidophenols wird zur Erzielung besserer Ausbeuten und eines reineren Materiales nicht nach G. Fischer, sondern am besten in der Weise vorgenommen, dass man salzsaures *o*-Amidophenol, in der 30 — 40fachen Menge Wasser gelöst, in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und dabei einen starken Luftstrom durch die Flüssigkeit treibt. Nach mehreren Stunden hat sich eine ziemliche Menge eines braunrothen, körnigen Niederschlages abgeschieden; doch setzt sich die Bildung desselben noch mehrere Tage hindurch fort. Gegen das Ende der Oxydation wird der Niederschlag schwärzer und enthält dann weniger an reinem Farbstoff. Im Ganzen beträgt das erhaltene Rohproduct dem Gewichte nach ungefähr $^3/_4$ des angewandten Amidophenols. Noch sei erwähnt, dass die Oxydation unter Zuhülfenahme von vanadinsaurem Ammon oder Kupfersulfat weniger glatt verläuft, indem sich von Anfang an schwärzere Producte bilden, die nur sehr wenig Farbstoff enthalten.

Eine Reinigung des Rohproductes durch Umkrystallisation führte bei keinem der zahlreich angewandten Lösungsmittel zum Ziel. In Pyridin ist der nebenbei entstehende, braune, amorphe Farbstoff zwar etwas leichter löslich, als der rothe, doch immer noch so schwierig, dass an eine Reindarstellung von grösseren Mengen auf diesem Wege nicht zu denken war. Aus demselben Grunde konnte auch eine Umkrystallisation aus Xylol, in welchem der braune Farbstoff schwerer löslich ist als der rothe, nicht zur Reinigung benutzt werden.

Die einzige Methode zur Reindarstellung des rothen Farbstoffes in einigermaassen erheblichen Mengen ist die Sublimation, wie schon G. Fischer festgestellt hat. Hierbei wird der rothe Farbstoff in prachtvoll glänzenden Krystallen erhalten, während der braune verkohlt. Die Sublimation geschieht am besten auf gusseisernen Tellern, die mit einem 2—3 cm hohen, $^1/_2$ — 1 cm breiten, abgedrehten Rande versehen sind. Als Deckel verwendet man Glasplatten oder unglasirte Thonteller, an welche sich die Krystalle sehr gut ansetzen. Um einen genügenden Abschluss zwischen Teller und Deckel zu erhalten und ein Zerspringen des letzteren zu vermeiden, legt man zwischen beide Theile auf den Rand des Tellers einen Asbestring. Bei der durch das Eisen verbürgten gleichmässigen Erhitzung wird die Zersetzung des Farbstoffes auf ein Minimum beschränkt, während bei der Sublimation aus Porzellanschalen oder Glasgefässen wegen der unvermeidlichen Ueberhitzung schon erhebliche Zersetzung eintritt. Da G. Fischer auf letztere Art die Sublimation bewirkt hat, ist es ihm nicht ge-

lungen, den Farbstoff absolut rein zu gewinnen. Von einem 25 cm im Durchmesser besitzenden Teller können bis zu 3 g schön ausgebildete, vollkommen reine Krystalle erhalten werden. Aus dem Rohoxydationsproducte gewinnt man je nach der Reinheit desselben 40—60 pCt. analysenreine Substanz.

Die Analysen des nach der Sublimation noch aus Nitrobenzol umkrystallisirten, mit heissem Alkohol und Aether gewaschenen Farbstoffes gaben folgende Resultate:

I. 0.3222 g lieferten 0.8912 g Kohlensäure und 0.1047 g Wasser.
II. 0.2626 g lieferten 0.7268 g Kohlensäure und 0.0861 g Wasser.
III. 0.4049 g lieferten 35.9 ccm Stickstoff bei 23.5° und 754 mm.

Aus diesen Werthen berechnet sich die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_2$ gegenüber der G. Fischer'schen $C_{24}H_{16}N_2O_2$.

	Berechnet		Gefunden			
C_{18}	216	75.52	75.43	75.48	—	pCt.
H_{10}	10	3.50	3.61	3.64	—	»
N_2	28	9.79	—	—	9.88	»
O_2	32	11.21	—	—	—	»

Hiernach muss bei der Bildung des Farbstoffes aus Orthoamidophenol eine Oxydation und eine Abspaltung von Ammoniak stattgefunden haben nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4{<}^{NH_3Cl}_{OH} + 3\,O = C_{18}H_{10}N_2O_2 + NH_4Cl + 2HCl + 4H_2O.$$

Zur Constatirung des Ammoniaks wurden 16 g *o*-Amidophenol, mit titrirter Salzsäure versetzt, der Oxydation unterworfen. Nach einigen Stunden betrug die Menge des rothen Farbstoffes 3.25 g. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Natronlauge versetzt und destillirt. Zur Neutralisation des Destillates waren 12.7 ccm norm. Schwefelsäure nöthig, was einem Gehalte von 0.2159 g Ammoniak statt der berechneten 0.1931 g Ammoniak entspricht.

Die bei dem Oxydationsprocesse sich bildende freie Salzsäure giebt eine Erklärung ab für die gegen das Ende auftretenden schwärzeren Producte; denn unterwirft man eine mit überschüssiger Salzsäure versetzte salzsaure Amidophenollösung der Oxydation, so bekommt man sofort schwarze, an rothem Farbstoff arme Producte.

Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Benzol etc. fast ganz unlöslich; jedoch zeigt er in diesen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, eine prachtvoll grüne Fluorescenz. Zum Umkrystallisiren eignen sich Xylol (Löslichkeit 1:1000 bei 140°), Nitrobenzol (Löslichkeit etwa 1:100 bei 200°), Anilin, Azobenzol, Naphtalin etc. Aus diesen Lösungsmitteln wird der Körper in dunkelrothen, bläulich glänzenden Krystallen erhalten.

Beim Erhitzen fängt der Farbstoff bei etwa 250° an zu sublimiren und giebt dann über 300° einen prachtvoll rein grünen Dampf. Erhitzt man ihn schnell im Reagensrohr, so kann man ihn auch zum Schmelzen bringen.

Von concentrirten wässerigen wie alkoholischen Alkalien wird der Farbstoff selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, giebt der Farbstoff keine Acetylverbindung; er löst sich darin nur in sehr geringen Mengen auf.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure regenerirt bei 170° *o*-Amidophenol.

Chromsäure in Eisessig greift selbst beim Kochen den Farbstoff nicht an.

Von Chlor wird der Farbstoff nicht verändert; Brom hingegen wirkt substituirend.

Concentrirte Schwefelsäure giebt beim Erwärmen eine Sulfosäure, welche in Wasser schwer lösliche, cantharidengrüne Alkalisalze bildet.

Suspendirt man den Farbstoff in Eisessig und giebt concentrirte Salpetersäure zu, so tritt unter Blaufärbung Lösung ein; erhitzt man hierauf bis fast zum Sieden, so schlägt die Farbe in Violett über, und alsbald scheidet sich in Krystallen ein Mononitroproduct ab. Dasselbe geht weit über 300° in einen dunkelgrünen Dampf über, welcher sich beim Erkalten zu braunen, bronzeglänzenden Krystallen verdichtet. Es ist in den oben angegebenen Lösungsmitteln fast eben so schwer löslich wie der Farbstoff und ertheilt denselben eine schwache braune Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure rufen indigblaue Färbungen hervor. Durch Reduction bekommt man eine Amidverbindung, welche blaue, in heissem Wasser etwas lösliche Salze giebt.

Alle diese Derivate beabsichtige ich später ausführlich zu beschreiben.

Chlorhydrat des Farbstoffes, $C_{18}H_{10}N_2O_2 . 2HCl$.

Wie schon G. Fischer constatirte, ist der Farbstoff eine schwache Base. Sie löst sich in allen starken, concentrirten Säuren mit tief blauer Farbe unter Bildung von Salzen, welche durch Wasser zerlegt werden.

Das salzsaure Salz bekommt man in prachtvoll dunkel cantharidengrünen Nadeln, wenn man die Base mit wenig concentrirter Salzsäure übergiesst.

1.7864 g des über Natronkalk getrockneten Salzes wurden in Wasser suspendirt und mit 15.0 ccm Normal-Natronlauge versetzt. Das Filtrat brauchte 5.0 ccm Normal-Säure zur Neutralisation. Es berechnet sich hieraus ein Gehalt von 20.38 pCt. Salzsäure, während die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_2 . 2HCl$ 20.29 pCt. Salzäure verlangt.

Leuko-Verbindung, $C_{18}H_{12}N_2O_2$.

Die gewöhnlichen Reductionsmittel sind dem Farbstoff gegenüber von kaum bemerkbarer Einwirkung. Erhitzt man ihn aber mit Phenylhydrazin, welches durch Xylol verdünnt ist, so tritt bei 120° unter Lösung eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und alsbald scheidet sich ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper ab. Bei dieser Reaction spaltet sich das Phenylhydrazin quantitativ in 1 Molekül Benzol, 2 Stickstoff- und 2 Wasserstoffatome [1]), welch' letztere sich dem Farbstoff hinzuaddiren. Anilin und Ammoniak treten nicht auf.

Die Analysen dieser so gebildeten Leuko-Verbindung ergaben folgende Resultate:

I. 0.2630 g in einem Kölbchen in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit verdünntem Phenylhydrazin erhitzt lieferten 23.3 ccm Stickstoff bei 24.0° und 754 mm. Statt 9.79 pCt. Stickstoff berechnet sich hieraus 9.85 pCt. Stickstoff für die an 1 Molekül Farbstoff addirten 2 Wasserstoffe.

II. Bei der Verbrennung gaben 0.2634 g Substanz 0.7274 g Kohlensäure und 0.1053 g Wasser.

III. 0.2849 g lieferten 25.4 ccm Stickstoff bei 23.0° und 756 mm.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
C	75.00	75.31 pCt.
H	4.16	4.44 »
N	9.72	9.97 »
O	11.11	— »

Die Leukobase ist in den verschiedenen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als der Farbstoff, aber immerhin noch sehr schwierig. Leicht löst sie sich in Pyridin, aus welchem man sie unter Zusatz von etwas Phenylhydrazin gut umkrystallisiren kann. Unterlässt man diesen Zusatz, so löst sich beim Erhitzen die Base zwar auf, plötzlich aber scheidet sich dann der Farbstoff ab. Ebenso wird die Leukobase beim Erhitzen in Anilin und Nitrobenzol in den Farbstoff übergeführt.

---

[1]) Dieselbe Zersetzung des Phenylhydrazins ist schon mehrere Male beobachtet worden, und zwar zuerst von Baeyer bei der Einwirkung von Kupfersulfat, diese Berichte XVIII, 90, dann von Zincke, welcher zeigte, dass Phenylhydrazin unter obiger Zersetzung das Chinon glatt in Hydrochinon überführt, diese Berichte XVIII, 786, und schliesslich von Merz, Ris und Barr, welche *o*- und *p*-Nitrophenol mit Hülfe des Phenylhydrazins, wenn auch nicht quantitativ, in die Amidoverbindungen verwandelten, diese Berichte XX, 1497. Jedenfalls ist das Phenylhydrazin ein Reductionsmittel, das noch in vielen Fällen von Nutzen sein wird, da es die Anwendung höherer Temperaturen in so bequemer Weise gestattet.

Für sich erhitzt dissociirt die Base von etwa 250° an in Wasserstoff und Farbstoff. Ueber 300° ist die Umwandlung vollständig.

In trockener Luft hält sich der Leukokörper wochenlang unverändert, wenn man ihn bei der Darstellung mit wasserfreiem Aether ausgewaschen hat.

Die Salze der Base gehen äusserst leicht in die Salze des Farbstoffes über.

Diacetyl-Leuko-Verbindung, $C_{18}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$.

Durch Kochen der Leukobase mit Essigsäureanhydrid lässt sich die Acetylverbindung leicht in fast farblosen Blättchen gewinnen.

0.2297 g lieferten 0.5984 g Kohlensäure und 0.0891 g Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$		Gefunden
C	70.97	71.05 pCt.
H	4.30	4.31 »

Die Verbindung schmilzt bei 295° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Rückbildung des Farbstoffes. In Nitrobenzol, Anilin, Pyridin u. s. w. ist sie etwas leichter löslich als die Base. Wässerige Kalilauge wirkt nicht ein; alkoholische verseift die Acetylverbindung beim Erhitzen.

Constitution des Farbstoffes.

Der Farbstoff enthält zwei Sauerstoffatome, welche wegen der Beständigkeit desselben gegen Alkalien nicht mehr als Hydroxyle vorhanden sein können.

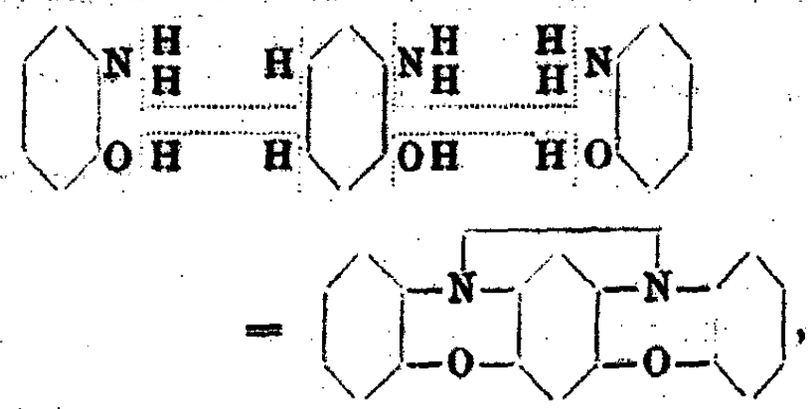
Die beiden Stickstoffatome sind tertiär gebunden, weil sich keine Acetylverbindung vom Farbstoffe darstellen lässt. Ausserdem sind sie gleich in ihrer Function, wie aus der Salzbildung hervorgeht.

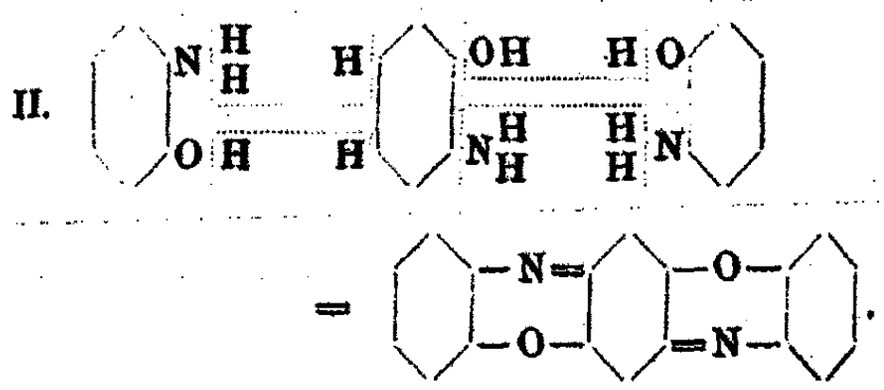
Zu einem Molekül Farbstoff werden nun drei Moleküle Amidophenol erfordert. Hierbei tritt aus dem einen Moleküle wegen der Bildung von Ammoniak die Amidogruppe heraus. Dann liefert dieses Molekül auch sein Hydroxyl zur Bildung eines Moleküls Wasser, da im Farbstoff nur noch zwei Sauerstoffatome vorhanden sind.

Von den beiden anderen Molekülen werden sämmtliche Wasserstoffatome der Amid- und Hydroxylgruppen oxydirt. Die dadurch frei gewordenen Valenzen dieser beiden Moleküle greifen nun einerseits in die wegen Austritt der Amid- und Hydroxylgruppen unbesetzten Stellen des ersten Moleküls, andererseits in die beiden Parastellen desselben ein. Das letztere lässt sich annehmen nach Analogie der Azinbildung aus Di-, Tri- und Tetraminen[1]).

[1]) Nietzki, diese Berichte XXII, 3040.

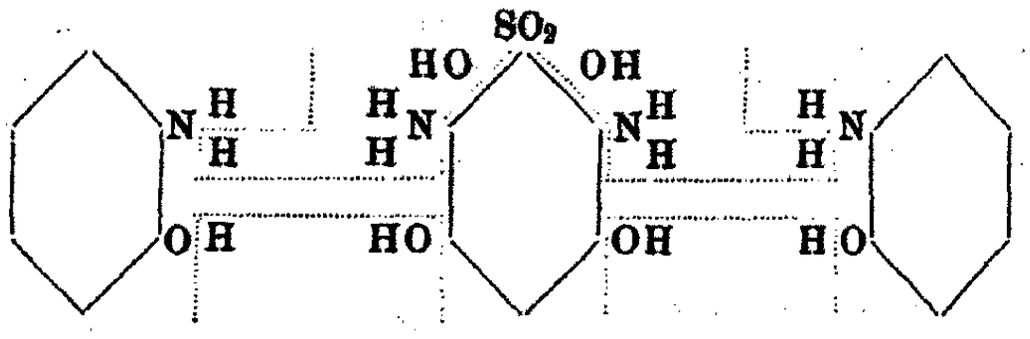
Hiernach wären nun für den Farbstoff folgende zwei Formeln möglich:

I. 

II. 

Die Entscheidung zwischen beiden Formeln giebt folgende Synthese des Farbstoffes. Mengt man ein Molekül wasserfreies symmetrisches Diamidoresorcinsulfat[1]) mit zwei Molekülen reinem, sublimirtem Amidophenol und erhitzt vorsichtig bis über den Schmelzpunkt, so erhält man einen grünen Dampf, der sich beim Erkalten zu prachtvoll rothen Krystallen verdichtet. Diese erweisen sich durch die Lösungserscheinungen, durch Salzbildung etc. mit den aus dem salzsauren Amidophenol durch Oxydation erhaltenen identisch.

Der bei dieser Synthese stattfindende Vorgang wird durch folgendes Formelbild veranschaulicht:

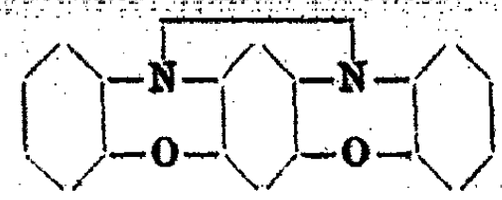


Es bildet sich Ammonsulfat und die Leuko-Verbindung unseres Farbstoffes. Diese zersetzt sich aber bei der angewandten Temperatur sofort unter Bildung des Farbstoffes.

---

[1]) Kostanecki, diese Berichte XXI, 3116. Nietzki, ebenda XXII, 1653.

Nach dieser Synthese kann dem Farbstoff nur die Formel:



zukommen, welche die chromophore Gruppe >N—N< enthält.

Zu benennen ist der Farbstoff hiernach: Triphendioxazin.

Dresden. Organ.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

---

32. Martin Freund und Paul Herrmann: Ein neues Hexylamin und ein neuer Hexylalkohol.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während die gesättigten Monocarbonsäuren der ersten bis fünften Kohlenstoffreihe sämmtlich bekannt sind und von den primären Alkoholen und Aminbasen nur diejenigen Körper fehlen, welche sich von Trimethylessigsäure ableiten, weist die Hexylreihe noch bedeutende Lücken auf. Von den acht theoretisch möglichen Säuren sind bisher sieben gefunden worden; man kennt jedoch nur vier primäre Alkohole und sogar nur zwei zugehörige Amine. Wir haben die Anzahl der auf diesem Gebiete bereits bekannten Körper zu erweitern gesucht, indem wir die Darstellung einiger Derivate der Diäthylessigsäure unternahmen.

Die Säure wurde nach der Methode von Conrad [1]) durch Malonsäureestersynthese gewonnen. In der betreffenden Abhandlung ist leider über die Ausbeuten keine Angabe vorhanden; wir erhielten in den meisten Fällen aus 100 g Aethylmalonat etwas über 25 g Diäthylessigsäure.

Da Chlorid und Anhydrid der Säure noch nicht beschrieben sind, so stellten wir zunächst diese Körper nach den üblichen Methoden dar.

Diäthylacetylchlorid, $(C_2H_5)_2 . CH . COCl$.

7 g Säure werden in einem kleinen Fractionskolben mit 3 g Phosphortrichlorid gemischt und die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen. Man erhält durch vorsichtige Destillation 5 g eines an

---

[1]) Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 138.

der Luft stark rauchenden Liquidums von stechendem Geruch, welches nach mehrmaligem Fractioniren bei 134—137° siedet.

Eine Chlorbestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt.

0.1884 g Substanz gaben 0.2023 g Chlorsilber.

	Theorie	Versuch
Cl	26.39	26.56 pCt.

Diäthylessigsäureanhydrid, $[(C_2H_5)_2.CH.CO]_2O$.

Wenn eine Lösung von 8 g Säure in verdünntem Alkohol mit Soda versetzt wird, so bildet sich unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure das Natriumsalz; nach dem Eindampfen wird es mit absolutem Alkohol extrahirt und durch Verdunsten des Lösungsmittels als weisses, sehr hygroskopisches Pulver erhalten. Auf Zusatz von 4 g des Chlorides erhitzt sich die Masse stark; sie wird der Destillation unterworfen und der über 210° siedende Antheil für sich aufgefangen.

Schliesslich gewinnt man das Anhydrid als farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, deren Siedepunkt bei 230° liegt.

Eine Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0.2008 g Substanz gaben 0.4921 g Kohlensäure und 0.1897 g Wasser.

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	67.29	66.83 pCt.
H_{22}	22	10.28	10.50 »
O_3	48	22.43	— »
	214	100.00	

Diäthylacetamid, $(C_2H_5)_2.CH.CO.NH_2$.

Leitet man trockenes Ammoniakgas in die freie Säure, so entsteht unter lebhafter Erwärmung das Ammoniumsalz als ein weisses Krystallmehl. Es wird in Portionen von etwa 20 g in Einschlussröhren 5 bis 6 Stunden einer Temperatur von 240 bis 250° ausgesetzt. Nach dem Erkalten findet man die Gefässwände mit den Krystallen des Amids bedeckt, welche oft Spiesse von mehreren Centimeter Länge bilden. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 72 pCt.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erscheint das Diäthylacetamid in langen Nadeln, welche bei 105° schmelzen. Es siedet unzersetzt bei 230—235° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn die Substanz nicht vollkommen rein ist, besitzt sie einen schwachen Geruch und erstarrt in glasglänzenden Blättchen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0.2178 g Substanz gaben 0.4960 g Kohlensäure und 0.2285 g Wasser.

II. 0.1891 g Substanz gaben 0.4322 g Kohlensäure und 0.1972 g Wasser.

III. 0.1789 g Substanz entwickelten 20.25 ccm Stickstoff bei 25° und 760 mm Bar.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_6	72	62.61	62.12	62.35	—	pCt.
H_{13}	13	11.30	11.61	11.64	—	»
N	14	12.17	—	—	12.62	»
O	16	13.92	—	—	—	»
	115	100.00				

Diäthylacetanilid, $(C_2H_5)_2 . CH . CO . NH . C_6H_5$.

Um in das Molekül des Amids die Phenylgruppe einzuführen, wird 1 g der festen Substanz mit Anilin überschichtet und die Lösung nach Zusatz von wenig starker Salzsäure einige Zeit im Sieden erhalten. Der durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure erhaltene Niederschlag wird aus gewöhnlichem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und bildet dann feine Nadeln, die bei 124° schmelzen. Das Diäthylacetanilid ist in Wasser nahezu unlöslich. Eine Stickstoffbestimmung führte zu der erwarteten Formel:

0.2316 g Substanz entwickelten 15.8 ccm Stickstoff bei 26.5° und 757 mm Bar.

	Theorie	Versuch
N	7.33	7.51 pCt.

Diäthylacetonitril, $(C_2H_5)_2 . CH . CN$.

In einer geräumigen tubulirten Retorte mengt man 70 g Phosphorsäureanhydrid und 30 g Diäthylacetamid mit Hülfe eines Glasstabes, bis die Masse unter spontaner Erwärmung zähflüssig wird. Bei sehr allmählich gesteigerter Temperatur destillirt man sodann vom Sandbade und unterwirft das Product nochmals der Destillation. Es werden über 70 pCt. an Nitril gewonnen, welches bei 144—146° bis zum letzten Tropfen übergeht. Es bildet eine ziemlich flüchtige Flüssigkeit von angenehm ätherischem, zugleich lauchartigem Geruche; in Wasser ist es unlöslich, dagegen leicht mischbar mit Alkohol und Aether.

Die Analyse führte zu den von der Theorie geforderten Zahlen:

0.2013 g Substanz gaben 0.5467 g Kohlensäure und 0.1872 g Wasser.

	Theorie		Versuch	
C_6	72	74.23	74.06	pCt.
H_{11}	11	11.34	11.52	»
N	14	14.43	—	»
	97	100.00		

Das bei der Reduction des Nitrils entstehende Amin:

$(C_2H_5)_2 . CH . CH_2 . NH_2$

kann als β-Diäthyläthylamin oder mit Bezug auf den zugehörigen Alkohol als Diäthylcarbincarbinamin angesprochen werden. Wenn auch diese Namen für ein chemisch gebildetes Ohr noch ziemlich verständlich klingen, so ist es doch bei vielen Verbindungen des Körpers, z. B. bei einem phenylirten Harnstoffderivat, abgesehen von der sprachlichen Ungeheuerlichkeit, kaum möglich, eine unzweideutige Bezeichnung zu finden. Es sei deshalb gestattet, die Gruppe $[(C_2H_5)_2 . CH . CH_2]$ Pseudohexyl zu nennen. Mit den Vorsilben Iso- und Pseudo- hat man allerdings schon viel Verwirrung angerichtet; immerhin ist die nahe Beziehung zur Pseudocapronsäure (= Diäthylessigsäure) und der Umstand zu berücksichtigen, dass man dem symmetrisch dimethylirten Radical der sechsten Reihe bereits den Namen Isohexyl gegeben hat[1]) und nun ähnlich das symmetrisch diäthylirte Radical als Pseudohexyl bezeichnen kann:

$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CO_2H$
Isobutylessigsäure,
auch Isocapronsäure genannt[2])

$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2$
Isohexyl

$(C_2H_5)_2 . CH . CO_2H$
Pseudocapronsäure

$(C_2H_5)_2 . CH . CH_2$
Pseudohexyl

Salzsaures ψ-Hexylamin, $(C_2H_5)_2 . CH . CH_2 . NH_2, HCl$.

Diäthylacetonitril wird mit dem zehnfachen Gewichte absoluten Alkohols gemischt und die Lösung auf dem Wasserbade in lebhaftem Sieden erhalten. Durch das Rohr des Rückflusskühlers trägt man allmählich die doppelte Menge Natrium in dünnen Scheiben ein. Wenn Natriumäthylat sich auszuscheiden beginnt, wird Alkohol bis zur Lösung zugesetzt und die Operation schnell zu Ende geführt. Aus dem Reactionsproduct treibt man das entstandene Amin mittelst Wasserdampf über, fängt das Destillat in Salzsäure auf und dampft die Lösung zur Trockne. Um das Chlorhydrat der Base von einer Spur Chlorammonium zu befreien, wird der Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Alkohols das salzsaure ψ-Hexylamin als weisses, krystallinisches Pulver, welches ziemlich hygroskopisch ist. Das Gewicht des bei 120° getrockneten Salzes bleibt hinter der Theorie nur um wenige Prozente zurück.

Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Aether oder Ligroïn umkrystallisirt, bildet der Körper feine, verfilzte Nadeln, welche gegen 187° unter Zersetzung schmelzen. Er ist äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich; aus der alkoholischen Lösung wird er seltsamer Weise durch Aether, Benzol und Ligroïn nicht gefällt.

---

[1]) Rossi, Ann. Chem. Pharm. 133, 180.
[2]) Köbig, Ann. Chem. Pharm. 195, 103.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und Chloroform macht sich ein intensiver Isonitrilgeruch bemerkbar.

I. 0.2114 g Substanz gaben 0.4089 g Kohlensäure und 0.2220 g Wasser.

II. 0.2580 g Substanz entwickelten 23.5 ccm Stickstoff bei 22° und 757 mm Bar.

III. 0.1886 g Substanz gaben 0.1996 g Chlorsilber.

		Theorie	Versuch I.	II.	III.	
C_6	72	52.36	52.11	—	—	pCt.
H_{16}	16	11.64	11.67	—	—	»
N	14	10.18	—	10.28	—	»
Cl	35.5	25.82	—	—	26.13	»
	137.5	100.00				

Das

Platindoppelsalz, $PtCl_4$, $2[(C_2H_5)_2.CH.CH_2.NH_2,HCl]$, wird wegen seiner Unlöslichkeit leicht in goldgelben, glänzenden Schuppen erhalten, wenn man die Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt.

0.1549 g Substanz gaben 0.0500 g Platin.

	Theorie	Versuch
Pt	32.08	32.28 pCt.

ψ-Hexylharnstoff, $CO<\begin{matrix}NH.CH_2.CH(C_2H_5)_2\\NH_2\end{matrix}$.

Gleiche Gewichtsmengen Chlorhydrat und cyansaures Kalium werden in gemeinsamer wässeriger Lösung eingedampft. Es scheiden sich alsbald Oeltropfen aus, welche beim Verdunsten des Wassers erstarren. Der Inhalt der Schale wird zur Vollendung der Reaction nochmals mit Wasser aufgenommen und zur Trockne gebracht. Wenn man nun den Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt, so geht der entstandene Harnstoff in Lösung, während Chlorkalium und überschüssiges Kaliumcyanat zum grössten Theil zurückbleiben. Zur völligen Reinigung werden die Krystalle des Harnstoffs mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt. ψ-Hexylharnstoff bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 116.5°, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslich sind; Aether nimmt nur wenig auf. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0.2281 g Substanz gaben 0.4868 g Kohlensäure und 0.2346 g Wasser.

		Theorie	Versuch
C_7	84	58.33	58.20 pCt.
H_{16}	16	11.11	11.43 »
N_2	28	19.45	— »
O	16	11.11	— »
	144	100.00	

ψ-Hexylamin, $(C_2H_5)_2 . CH . CH_2 . NH_2$.

Das Chlorhydrat der Base wird mit absolutem Aether überschichtet und ein geringer Ueberschuss von ganz concentrirter Kalilauge zugesetzt. Das Gemisch schüttelt man so lange mit Aether aus, bis der Basengeruch verschwunden ist. Die ätherische Lösung wird noch über festem Kali getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand erhitzt. Der corrigirte Siedepunkt des ψ-Hexylamins liegt bei 125.3°.

Es riecht stark ammoniakalisch, zugleich lakenhaft, zeigt alkalische Reaction und geht an der Luft durch Absorption von Kohlensäure schnell in das zerfliessliche Carbonat über.

Mit Schwefelkohlenstoff tritt es unter lebhafter Wärmeentwicklung zu Krystallen von ψ-hexyldithiocarbaminsaurem ψ-Hexylamin zusammen, deren wässrige Lösung beim Erhitzen mit Sublimat einen intensiven Senfölgeruch entwickelt.

ψ-Dihexyloxamid, $\begin{matrix} CO . NH . CH_2 . CH(C_2H_5)_2 \\ CO . NH . CH_2 . CH(C_2H_5)_2 \end{matrix}$.

Wenn man freies ψ-Hexylamin in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Oxaläther einige Minuten unter Rückfluss erhitzt, so bleiben beim Verdunsten des Aethers Krystalle zurück, welche aus Alkohol in prächtig glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 144° herausschiessen. Der Körper löst sich leicht in heissem Alkohol, auch in Aether, Benzol und Ligroïn, ist dagegen in Wasser unlöslich.

0.1961 g Substanz gaben 0.4679 g Kohlensäure und 0.1943 g Wasser.

		Theorie	Versuch
C_{14}	168	65.62	65.35 pCt.
H_{28}	28	10.94	11.01 »
N_2	28	10.94	— »
O_2	32	12.50	— »
	256	100.00	

Symmetrischer Phenyl-ψ-hexylharnstoff

$$CO\begin{matrix} NH . CH_2 . CH(C_2H_5)_2 \\ NH . C_6H_5 \end{matrix}$$

bildet sich durch Erhitzen von ψ-Hexylamin mit der berechneten Menge Phenylcyanat in absolut alkoholischer Lösung. Der Alkohol hinterlässt beim Verdunsten ein schweres Oel, welches im Exsiccator alsbald erstarrt.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 70° erhalten.

0.1682 g Substanz gaben 0.4346 g Kohlensäure und 0.1414 g Wasser.

		Theorie	Versuch
C_{13}	156	70.91	70.45 pCt.
H_{20}	20	9.09	9.34 »
N_2	28	12.73	— »
O	16	7.27	— »
	220	100.00	

Symmetrischer Phenyl-ψ-hexylsulfoharnstoff

$$CS\begin{matrix}<\\ \end{matrix}\begin{matrix}NH.CH_2.CH(C_2H_5)_2\\ NH.C_6H_5.\end{matrix}$$

wird in analoger Weise gewonnen, wenn man freies ψ-Hexylamin in absolut alkoholischer Lösung mit Phenylsenföl erhitzt. Da der Körper aus seinen Lösungsmitteln wie Alkohol, Eisessig und Aceton nicht krystallisirt, sondern als Oel zurückbleibt, so geschieht seine Reinigung in der Weise, dass die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt wird. Durch Einführung eines festen Partikels und durch Reiben der Gefässwände geht die Emulsion allmählich in den festen Zustand über. Wenn man diese Operation 4—5 Mal wiederholt, wird der Körper in kleinen Säulen erhalten, welche bei 52—53° schmelzen.

Eine Analyse der im Luftpumpenexsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz bewies, dass noch eine geringe Verunreinigung mit Phenylsenföl vorlag.

0.2056 g Substanz gaben 0.4931 g Kohlensäure und 0.1548 g Wasser.

		Theorie	Versuch
C_{13}	156	66.10	65.42 pCt.
H_{20}	20	8.47	8.36 »
N_2	28	11.87	— »
S	32	13.56	— »
	236	100.00	

ψ-Hexylalkohol, $(C_2H_5)_2.CH.CH_2.OH$.

Die Darstellung des zum ψ-Hexylamin gehörigen Alkohols, welcher seiner Constitution nach als Diäthylcarbincarbinol bezeichnet werden kann, wurde auf dem von Linnemann angegebenen Wege unternommen.

Es werden 15 g salzsaures ψ-Hexylamin mit einem Ueberschuss von Silbernitrit und 8 ccm Wasser bis zur vollkommenen Umsetzung digerirt. Der scharf abgesaugte Rückstand wird so lange ausgewaschen, als das Filtrat noch auf Zusatz von Alkali den basischen Geruch entwickelt. Nachdem das Waschwasser im Vacuum einige Tage stehen geblieben ist, wird der dickflüssige Schaleninhalt mit der Hauptmenge vereinigt und vom Sandbade destillirt.

Unter lebhafter Entwickelung von Stickstoff entsteht der Alkohol, welcher auf dem wässerigen Destillat eine gelbliche Oelschicht bildet. Durch einige Tropfen verdünnter Salzsäure entfernt man eine Spur von Amin, die bei dem Processe frei geworden ist und der alkoholischen Schicht basische Reaction ertheilt. Das Product wird über geglühtem kohlensaurem Kalium getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge destillirt zwischen 135 und 146°; ihr Gewicht beträgt 3 g.

Um eine Spur Wasser zu beseitigen, wird das übrigens stickstofffreie Oel über Aetzbaryt getrocknet. Durch dreimalige Fraktionirung gewinnt man den Alkohol als farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 139—143° liegt.

Folgende Analyse erweist die annähernde Reinheit:

0.2302 g Substanz gaben 0.5915 g Kohlensäure und 0.2847 g Wasser.

		Theorie	Versuch
C_6	72	70.59	70.08 pCt.
H_{14}	14	13.73	13.74 »
O	16	15.68	— »
	102	100.00	

Der neue Alkohol besitzt einen campherartigen und zugleich fuseligen Geruch. Obwohl bei der Destillation kein völlig constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte, ist die Thatsache nicht zu verkennen, dass der neue Alkohol im Vergleich zu den bisher bekannten primären Hexylalkoholen ziemlich niedrig siedet. Wenn man jedoch die Siedepunkte der Alkohole mit denjenigen der zugehörigen Carbonsäuren vergleicht, so ergiebt sich eine stets annähernd gleiche Differenz.

Namen	Siedepunkte	Differenz
Normale Capronsäure . .	205°	47.8°
Normaler Hexylalkohol .	157.2°	
Isobutylessigsäure . . .	199.7°	49.7°
Isohexylalkohol	150°	
Methylisopropylessigsäure .	fehlt	—
Pentylcarbinol	152.5°	
Methylpropylessigsäure . .	195.4°	48.6°
Methylpropylcarbincarbinol	146.8°	
Hieran schliesst sich nun		
Diäthylessigsäure	190°	49°
Pseudohexylalkohol . . .	141°	

33. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber alicyclisches β-Tetrahydronaphtol und secundäre Ringalkohole.

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

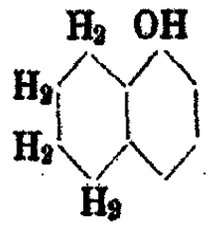
(Eingegangen am 30. Januar.)

Die beiden Naphtylamine nehmen unter der Einwirkung von Natrium und siedendem Amylalkohol vier Atome Wasserstoff asymmetrisch auf. Treten dieselben in das substituirte Ringsystem ein (alicyclische Hydrirung), so gehört die resultirende Tetrahydrobase ihren Functionen nach der aliphatischen Reihe an; treten sie in das andere System (aromatische Hydrirung), so besitzt das Product noch aromatische Eigenschaften.

Wir haben jetzt auch die Phenole der Naphtalingruppe auf ihr Verhalten gegen Natrium und siedenden Amylalkohol geprüft und die früher für die Basen gefundenen Gesetzmässigkeiten auch bei diesen bis ins Kleinste wieder nachweisen können.

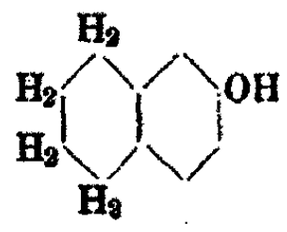
Die bei anderer Gelegenheit zusammengestellten Hydrirungsgesetze [1]) gelten Wort für Wort auch für die Naphtole.

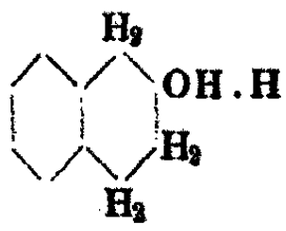
α-Naphtol nimmt bei Einwirkung nascirenden Wasserstoffs vier Atome im hydroxylfreien System auf:



Das entstehende aromatische Tetrahydro-α-naphtol ist noch ein echtes Phenol: in Alkalien löslich, durch Kohlensäure aus dieser Lösung deplacirbar, mit Diazosalzen Farbstoffe bildend [2]).

β-Naphtol nimmt bei gleicher Behandlung vier Wasserstoffatome theils im substituirten, theils im anderen Kern auf; die beiden gleichzeitig gebildeten β-Tetrahydronaphtole





sind gänzlich von einander verschieden — nicht weniger wie ein Phenol von einem Alkohol.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 769, 772, 773.

[2]) Siehe die Abhandlung in diesem Heft von Bamberger und Bordt.

Das aromatisch hydrirte besitzt typische Phenoleigenschaften; im Wesentlichen dieselben, welche oben für das α-Tetrahydronaphtol angegeben sind. Es hat daher im Grossen und Ganzen [1]) den Charakter des β-Naphtols bewahrt.

Das alicyclisch hydrirte dagegen erinnert in keiner Beziehung mehr an seine Muttersubstanz; aus dem leicht krystallisirenden, alkalilöslichen und als Farbcomponente so werthvollen β-Naphtol ist durch die alicyclische Hydrirung ein zähflüssiges, auch in den üblichen Kältemischungen nicht erstarrendes Oel geworden, unlöslich in Alkalien und ohne die geringste Neigung, mit Diazoverbindungen farbstoffbildend in Combination zu treten.

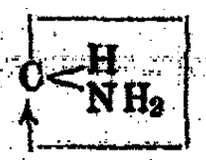
Wenn die Hydroxylgruppe also insofern durch die alicyclische Hydrirung an Reactionsfähigkeit eingebüsst hat, so hat sie andererseits auch gewonnen, denn sie ist nun im Besitz jener leichten Austauschbarkeit, welche wir als eine Eigenschaft der Grubengasalkohole kennen. Alicyclisches β-Tetrahydronaphtol vereinigt sich mit Fettsäuren beim Erhitzen unter Austritt der Elemente des Wassers zu zusammengesetzten Estern von der Formel $C_{10}H_{11}.OR$; es wechselt seine Hydroxylgruppe schon beim gelinden Erwärmen gegen Chlor aus und bildet ein den Alkylchloriden entsprechendes Product $C_{10}H_{11}.Cl$; es vereinigt sich mit Phenylcyanat bei gewöhnlicher Temperatur zu dem prächtig krystallisirenden Urethan $NHC_6H_5.COO(C_{10}H_{11})$; es fixirt — in Form seiner Natriumverbindung — Schwefelkohlenstoff unter lebhafter Reactionserscheinung, um damit ein den Xanthogenaten entsprechendes Salz, $CS<^{O.(C_{10}H_{11})}_{SNa}$, zu bilden, und dieses Salz ist dem gewöhnlichen äthylxanthogensauren Natrium so ähnlich, dass die durch doppelte Umsetzung entstehende Kupferverbindung nicht nur die nämliche Farbe und die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse, sondern auch die charakteristische Umwandlung von der Oxyd- in die Oxydulstufe zeigt, welche sich in beiden Fällen — in der Aethyl-, wie in der Hydronaphtylreihe — freiwillig, bei gewöhnlicher Temperatur und unter deutlich sichtbarer Farbenänderung vollzieht.

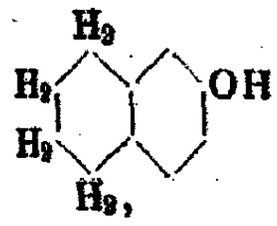
Alicyclisches β-Tetrahydronaphtol ist also ein Alkohol, und zwar — gemäss seiner Synthese aus β-Naphtol und Wasserstoff — ein secundärer Alkohol.

Dass es seine Alkoholfunctionen ausschliesslich der Atomgruppe $\left|\begin{matrix}C<^{H}_{OH}\\ \uparrow\end{matrix}\right|$ — gerade so wie die alicyclischen Basen ihre aliphatische

[1]) Functionsunterschiede feinerer Art treten auf, auf welche es hier noch nicht ankommt. Ich werde bei anderer Gelegenheit auf diesen — theoretisch sehr wichtigen — Punkt zurückkommen.

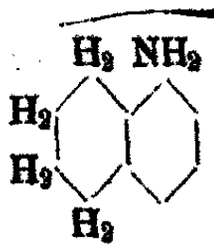
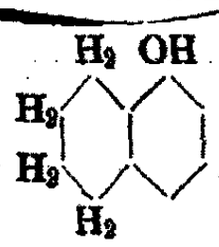
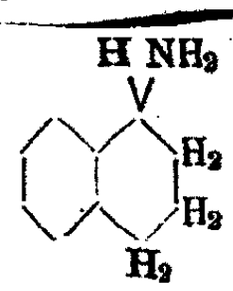
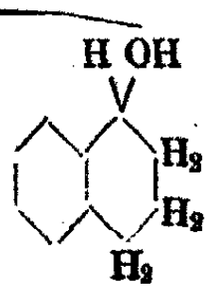
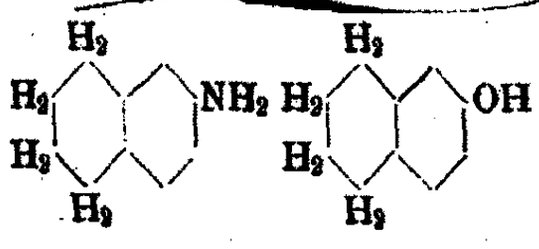
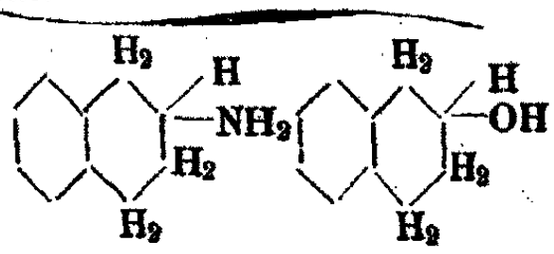
BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
OKS Y

Natur dem analog construirten Complex  — mit anderen Worten, dass die Stellung der Hydroxylgruppe ohne wesentlichen Einfluss auf die allgemeine Signatur ist, das geht aus den Phenoleigenschaften des isomeren, gleichzeitig entstehenden aromatischen Tetrahydro-β-naphtols hervor:



von welchem sich jenes etwa wie Benzylalkohol von einem Kresol unterscheidet.

Die Abhängigkeit der Eigenschaften vom Ort des additionellen Wasserstoffs erläutert folgende Tabelle:

	Aromatisch hydrirte mit arom. Functionen		Alicyclisch hydrirte mit aliphat. Functionen	
α-Reihe.				
β-Reihe.				

Von den acht Gliedern dieser Tabelle sind bisher sieben dargestellt worden.

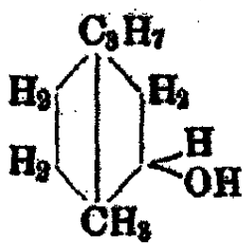
Das fehlende — alicyclisches α-Tetrahydronaphtol — wird voraussichtlich noch lange auf sich warten lassen; wenigstens ist vorläufig kein Weg bekannt, auf welchem man zu demselben gelangen könnte. Bei der Hydrirung von α-Naphtol entsteht ausschliesslich das aromatisch Isomere, und die Methode, welche zu seinem basischen Analogon, dem ac. α-Tetrahydronaphtylamin, geführt hat [1]), ist für die Hydroxylverbindungen nicht anwendbar. Seine Eigenschaften lassen sich indess auf Grund der jetzt mit Sicherheit bekannten Hydrirungsgesetze be-

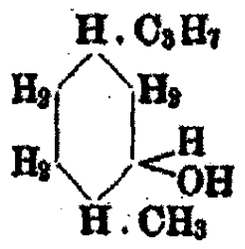
[1]) Diese Berichte XXII, 943, 951.

stimmt voraussagen: es wird sich im Grossen und Ganzen kaum anders als das alicyclische β-Hydronaphtol verhalten.

In der Thatsache, dass alicyclisches Hydronaphtol ein Alkohol ist, liegt der synthetische Nachweis, dass die Hydroxylgruppe nicht nur in kettenförmigen, sondern auch in ringförmig angeordneten Syetemen Trägerin alkoholischer Eigenschaften sein kann.

Auf Grund analytischer Untersuchungen ist man schon lange zu dieser Erkenntniss gelangt; wir brauchen nur an die Eigenschaften und Formeln von Borneol und Menthol:





zu erinnern.

Um indess zu zeigen, dass der von uns erbrachte synthetische Nachweis nicht überflüssig ist, sei es gestattet, einer Studie über Menthol folgende Stelle [1]) zu entlehnen, welche der Verfasser — G. Arth — an das Resumé seiner experimentellen Ergebnisse anschliesst:

›Dieser Schluss (dass das Menthol wegen seiner Oxydirbarkeit zu einer Säure mit gleicher Kohlenstoffatomzahl ein primärer Alkohol ist) scheint mir nicht exact. In der That ist es sicher, dass dieser Alkohol die Charaktere aller drei Arten von Alkoholen in sich vereinigt. Wie die primären liefert er eine Säure, ohne dass sein Molekül gespalten wird; zu den secundären gesellt er sich durch die Bildung eines Ketons und durch die Anfangsgeschwindigkeit seiner Aetherification, welche von Menschutkin studirt ist; endlich könnte er als tertiärer gelten, wollte man bloss die Leichtigkeit bedenken, mit welcher er sich — wie seine Aether auch — in Menthen und Wasser spaltet. Welcher dieser Charaktere verdient den Vorzug? Die Wahl ist zum mindesten schwierig, so dass es mir bis zum Beweise des Gegentheils erlaubt sein wird, das Menthol als Träger ihm ganz eigenthümlicher Functionen zu betrachten — in Uebereinstimmung mit seiner inneren Molecularstructur —, und man wird wohl verstehen, warum ich dasselbe nicht in der einen oder anderen Kategorie unterzubringen suche.

Unter solchen Umständen kann man sich fragen, ob es wohl berechtigt ist, complicirte Substanzen wie das Menthol, dessen Reactionen noch so dunkel und dessen Molecularbau so beweglich ist, denselben Regeln zu unterwerfen, welche man bei relativ einfachen Körpern wie den Alkoholen der Fettreihe anwendet. Ist es nicht wahrschein-

[1]) Ann. de chim. et de phys. 7 (1886), 496.

lich, dass eine Atomgruppirung, deren Grundcharakter alkoholartige Eigenschaften bedingt, einige seiner Eigenthümlichkeiten dem Einfluss benachbarter Gruppen oder demjenigen des ganzen Moleküls verdankt, dessen Theil sie ist? Nach diesem Ideengang ist es einleuchtend, dass die Gesammtheit der Eigenschaften, welche eine gegebene Atomgruppe zeigt, nicht immer dieselbe sei, sondern vielmehr abhängen wird von den sie begleitenden Atomcomplexen.

Folglich muss man gestehen, dass die Constitution des Menthols noch lange nicht bekannt ist, und dass es unmöglich ist, dieselbe heut festzustellen — um so mehr, als man diesem Körper besondere Eigenthümlichkeiten zugestehen muss, welche sogar die sichere Entscheidung darüber verhindern, welches die charakteristische Alkoholgruppe ist, der es seine Grundeigenschaften verdankt — Eigenschaften, welche erkennen lassen, dass dasselbe einer Reihe von Körpern angehört, für welche bestimmte Classificationsregeln erst noch festzustellen sind.«

Nun — diese Körperklasse sind eben die secundären, sechsgliedrigen Ringalkohole, welche in der That — wie Arth am Menthol entwickelt — die Eigenschaften primärer, secundärer und tertiärer Alkohole in sich vereinigen. Ueber die Gruppeneigenschaften dieser secundären Ringalkohole lässt sich, wenn man die gemeinsamen Reactionen von Borneol, Menthol und ac. β-Tetrahydronaphtol zusammenfasst, etwa Folgendes sagen:

Sie schliessen sich auf's engste an die Alkohole der Grubengasreihe an; sie verbinden sich mit organischen Säuren zu zusammengesetzten Estern, mit Schwefelkohlenstoff zu Xanthogenaten [1]), mit Phenylcyanat zu Urethanen. Sie tauschen mit Halogenwasserstoffsäuren leicht ihre Hydroxylgruppe gegen Halogen aus, sie sind unlöslich in Alkalien und ohne Einwirkung auf Diazoverbindungen.

Sie besitzen ferner eine Eigenthümlichkeit, welche man als Charakteristicum tertiärer Fettalkohole zu betrachten pflegt, die stark ausgeprägte Neigung zur Abspaltung der Elemente des Wassers unter gleichzeitiger Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. So geben Borneol und Menthol unter geeigneten Bedingungen Camphen und Menthen:

$$C_{10}H_{18}O = H_2O + C_{10}H_{16}$$
$$C_{10}H_{20}O = H_2O + C_{10}H_{18}$$

und in ganz analoger Weise zerfällt alicyclisches β-Hydronaphtol — noch sehr viel leichter — in Dihydronaphtalin und Wasser:

$$C_{10}H_{12}O = H_2O + C_{10}H_{10}$$

---

[1]) Die Xanthogenate des Borneols und Menthols sind in der nachfolgenden Mittheilung behandelt.

Die nämliche Tendenz bemerkt man an den zusammengesetzten Estern secundärer, sechsgliedriger Ringalkohole. Den Benzoëäther des Menthols braucht man nur wenig höher als auf seine Bildungstemperatur zu erhitzen, um ihn in Menthen [1]) und Benzoësäure zerfallen zu sehen, und von dem Essig- und Benzoëäther des alicyclischen Hydronaphtols wird unten gezeigt werden, dass sie unter Atmosphärendruck schon bei ihrem Siedepunkt eine partielle Zersetzung in Dihydronaphtalin einerseits und Essig- resp. Benzoësäure andererseits erleiden — so dass ihre Reindarstellung nur unter Anwendung stark verminderten Druckes gelingt.

Noch deutlicher verräth sich jene Tendenz in den Chloriden, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf die Alkohole erhalten werden. Der Zerfall derselben in Chlorwasserstoffsäure und den ungesättigten Kohlenwasserstoff:

$$\underset{\text{Bornylchlorid}}{C_{10}H_{17}Cl} = HCl + \underset{\text{Camphen}}{C_{10}H_{16}}$$

$$\underset{\text{Menthylchlorid}}{C_{10}H_{19}Cl} = HCl + \underset{\text{Menthen}}{C_{10}H_{18}}$$

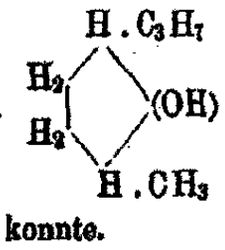
$$\underset{\text{ac. Hydronaphtylchlorid}}{C_{10}H_{11}Cl} = HCl + \underset{\text{Dihydronaphtalin}}{C_{10}H_{10}}$$

erfolgt so leicht, dass diese Reaction als besonders charakteristisch für sechsgliedrige Ringalkohole gelten darf. Daher ist auch die Reindarstellung der Chloride mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft.

Die sechsgliedrigen, secundären Ringalkohole tragen ferner gewisse Züge primärer aliphatischer Alkohole, insofern sie — wie diese — durch Oxydationsmittel ohne Kohlenstoffverlust in Säuren übergeführt werden können. Borneol verwandelt sich — die Zwischenstufe des Camphers passirend — in die noch 10 Kohlenstoffatome führende Camphersäure; Menthol in die Oxymenthylsäure, $C_{10}H_{18}O_3$ [2]), und alicyclisches Hydronaphtol in die Orthocarbonhydrozimmtsäure, in welcher der Complex von 10 Kohlenstoffatomen ebenfalls noch fortbesteht. Dass das bekannte Oxydationsgesetz [3]) secundärer Alko-

---

[1]) Arth, ann. chim. et de phys. 7 (1886), 479, 489.

[2]) Wir wüssten für diese einbasische Säure keine andere Deutung als die in der Formel  gegebene, obwohl Arth kein Acetylderivat isoliren konnte.

[3]) Uebrigens geht aus den kürzlich erschienenen Untersuchungen von Glücksmann (Monatsh. f. Chemie 10, 770) hervor, dass die Popoff'sche Regel bezüglich der Oxydation der Ketone auch in der Fettreihe nicht all-

hole seine Gültigkeit verliert, wenn dieselben Ringform besitzen, war ja von vornherein zu erwarten.

Was endlich die specifische Eigenthümlichkeit secundärer Alkohole — den Uebergang in Ketone von gleicher Zahl der Kohlenstoffatome — betrifft, so setzt dieselbe — wenn sie auch bei Ringalkoholen beobachtet werden soll — eine gewisse Resistenz des Ringes voraus; denn nur dann wird die Continuität desselben erhalten bleiben, welche bei dem Angriff des Oxydationsmittels in Gefahr ist.

Für Borneol und Menthol ist diese Bedingung erfüllt; das Cymolgerüst bleibt bei der Bildung von Campher und Menthon:

$$C_9H_{16} : CH.OH \rightarrow C_9H_{16} : CO$$
$$C_9H_{18} : CH.OH \rightarrow C_9H_{18} : CO$$

unerschüttert.

Das weniger feste Gefüge des Naphtalinsystems lässt es dagegen begreiflich erscheinen, dass der Angriff des oxydirenden Agens auf alicyclisches Hydronaphtol — selbst wenn er auf noch so schonende Weise geleitet wird — über das Kohlenstoffatom der Alkoholgruppe

hinausgreift und den ringförmigen Zusammenhang unter Erzeugung von Carbonsäuren unterbricht. So wenigstens erklären wir die Thatsache, dass bei allen Oxydationsversuchen, welche sich auf den Aethyläther des Hydronaphtols nicht weniger wie auf dieses selbst erstreckten, neben Kohlensäure und Oxalsäure entweder Phtalsäure oder ein Gemenge dieser mit Orthocarbonhydrozimmtsäure erhalten wurde. Verminderung der Sauerstoffzufuhr hatte keine andere Wirkung, als dass sich ein Theil des Materials der Oxydation entzog.

Wir glauben allerdings, dass auch aus alicyclischem Hydronaphtol zunächst ein Keton, der Campher der Naphtalinreihe, entsteht, dessen besondere Unbeständigkeit seine Isolirung erschwert. Denn wir haben thatsächlich durch sehr vorsichtige Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure neben grossen Mengen Phtalsäure und neben Orthocarbonhydrozimmtsäure geringe Mengen eines neutralen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles erhalten, welches durch Phenylhydrazin in ein gut krystallisirendes, stickstoffhaltiges Derivat übergeführt werden konnte. Allein so wenig, dass wir über die chemische Natur desselben nichts Bestimmtes aussagen können.

Die Uebereinstimmung im Verhalten des ac. Hydronaphtols und der beiden Campheralkohole ist so unverkennbar, dass die constitu-

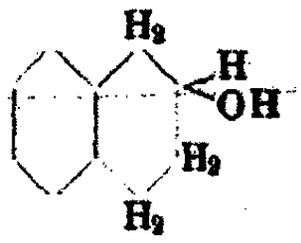
---

gemeine Gültigkeit besitzt. Denn Glücksmann konnte das Pinakolin (Methyl-Tertiärbutylketon) mit alkalischem Kaliumpermanganat zu Trimethylbrenztraubensäure oxydiren.

tionelle Zusammengehörigkeit derselben als feststehend gelten kann. Gleichwohl hofften wir, durch Synthese einkerniger Hydrophenole dem Menthol und Borneol noch näher zu kommen. Aber alle unsere in diesem Sinne angestellten Versuche waren — beim Phenol wie beim Carvacrol — erfolglos. Wir liessen Natrium zusammen mit siedendem Amylalkohol und — als diese Temperatur nicht ausreichte — mit siedendem Octylalkohol einwirken; wir lösten das betreffende Phenol in schmelzendem Kali und trugen bei verschiedenen, bis 230° gesteigerten Temperaturen portionenweise Zinkstaub ein — alles ohne Erfolg.

Zur Lösung dieser — auch pflanzenphysiologisch wichtigen — Probleme fehlt es noch an einer geeigneten Reductionsmethode [1]).

Alicyclisches β-Tetrahydronaphtol,



Die Darstellung dieses Körpers haben schon vor einiger Zeit Bamberger und Müller durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ac. β-Tetrahydronaphtylamin auszuführen versucht; allein sie erhielten — obwohl sie die Bedingungen in mannigfaltigster Weise variirten — immer nur die Spaltungsproducte der gesuchten Substanz: Dihydronaphtalin und Wasser. Die Erklärung dafür ergiebt sich aus dem Folgenden.

Wir verliessen daher diesen Weg und nahmen die directe Hydrirung des β-Naphtols in Angriff — in der Hoffnung, dass dieselbe analog wie die des β-Naphtylamins verlaufen, d. h. vorzugsweise zu einem alicyclischen Product führen würde.

Diese Hoffnung wurde auch nicht getäuscht; indess stellten sich der experimentellen Lösung unserer Aufgabe unvorhergesehene Schwierigkeiten in den Weg, welche wir erst nach längerer, vergeblicher Arbeit überwunden haben. Unsere ersten Versuche, bei welchen die erst später erkannten Eigenthümlichkeiten des alicyclischen Körpers in der Versuchsanordnung nicht berücksichtigt wurden, endeten mit völligem Misserfolg. Statt des erwarteten Alkohols war eine Reihe von Zersetzungsproducten gebildet, vor allem Dihydronaphtalin, welches in grösseren Mengen in reinem Zustand — als bei 211° siedendes

[1]) Ich bin noch in Gemeinschaft mit Hrn. Berlé mit dem Studium über das Verhalten von Carvacrol gegen Jodwasserstoff und Phosphor beschäftigt. Unter den bisher eingehaltenen Bedingungen haben wir einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Menthens — Cymoltetrahydrür, $C_{10}H_{18}$ — erhalten, welcher im Geruch, Siedepunkt und im specifischen Gewicht mit Menthen genau übereinstimmt. Wir werden später darüber berichten.

Oel — isolirt und in sein schön krystallisirendes Dibromid vom Schmelzpunkt 73.5° übergeführt wurde. Seine Entstehung erklärt sich daraus, dass wir das Rohproduct der Hydrirung über festes Kaliumhydroxyd destillirten, welches — wir wussten das damals noch nicht — ac. Hydronaphtol in Wasser und Dihydronaphtalin zerlegt.

Andere eingerichtete Versuche, bei denen das feste Kali fortgelassen wurde, führten bei der Destillation der Reactionsproducte zu einer grossen Reihe von Fractionen, welche einen Intervall von mehr als 100 Graden umfassten und gelbe, zähflüssige Oele darstellten, reich an Dihydronaphtalin und arm an Hydronaphtol, zum Theil erst weit über 300° übergehend und dann allmählich krystallinisch erstarrend.

In der Voraussetzung, das freie Alkali zerstöre das anfangs gebildete Hydronaphtol bereits während des Hydrirungsvorganges, operirten wir auch in saurer Lösung, indem wir dem kochendem Amylalkohol Eisessig und — um das Erstarren zu verhindern — geringe Mengen Wasser oder fünfzigprocentigen Aethylalkohol zusetzten. In anderen Fällen wieder ersetzten wir den Amylalkohol durch kochendes Phenol — mit oder ohne Zusatz von Wasser.

Alle diese Versuche erwiesen sich indess als unzweckmässig und ohne viele andere, von gleichem Misserfolg begleitete, anzuführen, theilen wir diejenige Darstellungsmethode des alicyclischen Tetrahydro-β-naphtols mit, welche sich als die geeignetste bewährt hat. Wir bemerken ausdrücklich, dass es auf ziemlich genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen ankommt; wenigstens haben wir bei wesentlichen Abweichungen sehr viel geringere Ausbeuten an dem gesuchten Körper erhalten.

In die kochende Lösung von 10 g käuflichem β-Naphtol in 200 g Amylalkohol werden 20 g in Scheibchen geschnittenes Natrium in Portionen von je 4—5 g eingetragen; die anfangs auftretende, blaue Färbung schlägt bald in Citronengelb um. Man erhält die Flüssigkeit im Sieden, bis alles Natrium gelöst ist, giesst sie noch heiss in Wasser, hebt die rothbraune Amylalkoholschicht ab, wäscht einige Male mit Natronlauge (welche einen Theil des aromatischen Tetrahydronaphtols und unverändertes Naphtol entfernt), dann mit Wasser und schliesslich mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction; die dunkle Farbe schlägt dabei in Hellgelb um. Der abgehobene Amylalkohol wird nun ohne vorheriges Trocknen abdestillirt. Sobald die Temperatur von 150—160° erreicht ist, unterbricht man die Destillation unter Atmosphärendruck und setzt sie im Vacuum fort. Es gingen folgende Fractionen über, erhalten aus 150 g β-Naphtol:

135 g bei 150—205° — 40 mm — zähflüssiges, orangegelbes Oel,

12 g bei 210—290° — 30 mm — noch syrupöser und dunkler,

Im Kolben hinterblieben:
10 g bis 300° — 30 mm — noch nicht destillirend: pechartige Masse.

Das alicyclische Hydronaphtol ist nur in der zwischen 150 und 205° übergehenden Fraction zu suchen, welche ausserdem beträchtliche Mengen vom aromatisch hydrirten Isomeren und von β-Naphtol enthält. Die Trennung von den beiden letzteren versuchten wir vergeblich durch Schütteln mit Natronlauge auszuführen; in welchem die beiden letzteren löslich, das alicyclische Product unlöslich ist. Allein nach mehr als zwanzigmaligem Waschen mit Natronlauge — gleichviel ob man die Lösung in Aether oder in Benzol verwendete — war kaum eine Abnahme aromatischer Beimengungen wahrzunehmen, welche man durch die auf Zusatz alkalischer Diazobenzolsulfosäure eintretende Rothfärbung leicht nachweisen konnte.

Zur Trennung des alicyclischen β-Tetrahydronaphtols von seinem aromatischen Isomeren übergiesst man das durch Vacuumdestillation farblos erhaltene Gemenge mit etwa 15procentiger Natronlauge und sendet einen Dampfstrom hindurch; derselbe führt das gesammte alicyclische Product und zugleich geringe Mengen [1]) des aromatischen mit sich. Sobald sich das Destillat klar in Alkalien auflöst — ein Zeichen, dass alles alicyclische Hydronaphtol übergeführt ist — unterbricht man die Operation und entzieht dem Destillat durch Aether das suspendirte Oel. Um die aromatische Beimengung daraus zu entfernen, übergiesst man es mit etwas Wasser und einer Lösung von Diazobenzol-*p*-sulfosäure in kohlensaurem Natrium. Aromatisches Hydronaphtol wird dadurch in einen Azofarbstoff verwandelt, alicyclisches bleibt unverändert. Wenn eine durch Ausäthern entnommene Probe des letzteren sich auf Zusatz neuer Mengen des Diazosalzes nicht mehr färbt, ist die Trennung vollständig und das alicyclische Product kann durch Ausäthern gesammelt werden.

Dasselbe hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als farbloses Oel, welches wir — ohne dass es nöthig gewesen ist — einer nochmaligen Destillation im Vacuum unterwarfen. Bei einem Barometerstand von 53 mm ging fast die gesammte Menge zwischen 176.5 und 178° über.

Aus 150 g β-Naphtol wurden 45 g chemisch reines ac. Tetrahydro-β-naphtol erhalten.

---

[1]) Wir überzeugten uns an reinem aromatischen β-Tetrahydronaphtol, dass dasselbe aus alkalischer Lösung — allerdings nur in sehr geringer Menge — mit Wasserdämpf übergeht. Ebenso verhält sich β-Naphtol. Man kann diese Thatsache daran erkennen, dass das Destillat auf Zusatz von Soda und Diazobenzolsulfosäure sich (freilich nur schwach) gelb färbt. Die Ursache dieser Erscheinung ist wohl in einer theilweisen — von der Menge des Wassers abhängigen — Dissociation des Naphtolnatriums zu suchen.

Alicyclisches β-Tetrahydronaphtol ist ein wasserhelles, vollkommen farbloses, äusserst zähflüssiges, fluorescenzfreies Oel von salbeiähnlichem Geruch, welches unter einem Druck von 716 mm unzersetzt bei 264° — also 21.5° niedriger wie β-Naphtol [1]) — siedet. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es zu einer gummiartigen, harten Masse. Die reine Substanz ist ziemlich luftbeständig, während unreinere Proben sich schnell bräunten.

In Wasser ist es sehr wenig, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich. Ganz unlöslich ist es in Alkalien. Diazoverbindungen wirken nicht darauf ein.

Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{10}H_{12}O$.

I. 0.3625 g gaben 1.071 g Kohlensäure und 0.2766 g Wasser.

II. 0.15 g gaben 0.4457 g Kohlensäure und 0.1132 g Wasser.

III. 0.2091 g gaben 0.1581 g Wasser (Kohlensäurebestimmung verunglückte).

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	81.08	80.58	81.03	—	pCt.
H	8.11	8.47	8.38	8.4	»

Charakteristische Reactionen sind dem ac. β-Tetrahydronaphtol nicht eigenthümlich, wenn man nicht den beim Erhitzen mit festem Kali (s. u.) auftretenden Dihydronaphtalingeruch als solche bezeichnen will.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass das unreine, von den aromatischen Begleitern nicht getrennte Oel eigenthümliche Färbungserscheinungen zeigte, welche der reinen Substanz nicht zukommen: es gab auf Zusatz einer Spur von festem Kaliumhydrat beim Erwärmen eine schöne, kornblumenblaue Farbe, welche in kurzer Zeit in Hellgelb und schliesslich in Dunkelbraun überging. Dieselbe Erscheinung wurde beobachtet, als man der absolut ätherischen Lösung ein Stückchen Natrium hinzufügte.

ac. β-Tetrahydronaphtol ist ein Alkohol; Natrium entwickelt aus seiner ätherischen Lösung Wasserstoff, indem sich das Metallsalz zum kleineren Theil in weissen Flocken ausscheidet, zum grösseren Theil gelöst bleibt.

ac. β-tetrahydronaphtylkohlensaures Natrium, $C_{10}H_{11}.O.COONa$

versuchten wir anfangs nach der von Kachler und Spitzer [2]) für die Darstellung des entsprechenden Borneolderivats gegebenen Vorschrift zu bereiten; indess empfiehlt es sich in unserem Fall, in der Kälte zu operiren. Wir trugen möglichst blanke Natriumscheiben in eine sorgfältig getrocknete, ätherische Lösung des Hydronaphtols ein,

[1]) Ebert und Merz, diese Berichte IX, 611.

[2]) Monatshefte für Chemie 2, 236.

bis die auftretende Wasserstoffentwickelung nur mehr schwach war, gossen die Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Natriumsalz von unangegriffenem Metall ab und leiteten unter guter Kühlung Kohlensäure ein. Der in der Flüssigkeit vertheilte Niederschlag vermehrt sich in Folge dessen beträchtlich, so dass der Gefässinhalt schliesslich in einen dicken Brei weisser Flocken verwandelt ist. Nachdem der Aether über Paraffin und Schwefelsäure im Vacuum entfernt ist, hinterbleibt das in der Ueberschrift genannte Salz als weisse, gelatinöse Masse, welche direct zur Analyse verwendet wurde.

0.219 g gaben 0.0802 g Natriumsulfat entsprechend 0.02598 g Natrium.

Ber. für $C_{10}H_{11}.O.COONa$	Gefunden
Na 10.75	11.85 pCt.

Von einer Reinigung der Substanz standen wir ab, weil sie — wie alle derartigen Körper — sehr unbeständig ist, indem sie bereits durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Säuren zerlegen sie momentan unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von β-Hydronaphtol.

Spaltung des ac. β-Tetrahydronaphtols durch Alkalien.

Erwärmt man β-Hydronaphtol mit festem Kaliumhydroxyd, so trübt sich das Oel und bei ruhigem Stehen scheiden sich zwei Schichten ab; die untere besteht aus wässeriger Kalilauge, die obere aus Dihydronaphtalin. Zum Nachweis des letzteren, welches sich bereits durch seinen charakteristischen Geruch verräth, leiteten wir einen Dampfstrom durch die Reactionsmasse; derselbe führte ein farbloses, intensiv nach Naphtalin riechendes Oel mit sich, welches in Chloroformlösung bei 0° Brom aufnahm und in das schön krystallisirende Dibromid [1]) vom Schmelzpunkt 73.5° überging.

Diese, der Gleichung

$$C_{10}H_{11}.(OH) = C_{10}H_{10} + H_2O$$

entsprechend verlaufende Spaltung liess sich durch Kochen des Hydronaphtols mit wässerigem oder alkoholischem Kali nicht bewerkstelligen.

Essigäther des ac. β-Tetrahydronaphtols, $CH_3.COO(C_{10}H_{11})$.

Hydronaphtol wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Eisessig einige Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt.

Das Reactionsproduct wurde bis zur Entfernung überschüssiger Essigsäure mit sodahaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im luftverdünnten Raum

[1]) Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 1706, 3075.

destillirt. Es ging dann als angenehm fruchtartig riechendes Oel über, welches alle unten angegebenen Eigenschaften zeigte.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die Esterbildung sich unter diesen Umständen vollzieht, benutzten wir zur Darstellung — um der vollständigen Acetylirung sicher zu sein — statt Essigsäure das Anhydrid, dem etwas geschmolzenes Natriumacetat zugesetzt war. Man verfuhr, wie oben angegeben, nur dass man im Oelbad am Luftkühler erhitzte. Unter einem Druck von 34 mm ging Alles constant bei 169° als schwach gelbliches, äusserst zähflüssiges Oel von fruchtartigem, etwas an Acetonphoron erinnerndem Geruch über. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrte es zu einer gummiartigen Masse.

0.267 g gaben 0.7375 g Kohlensäure und 0.178 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$	Gefunden
C	75.79	75.33 pCt.
H	7.36	7.4 »

Durch Kochen mit alkoholischem Natron wird es in seine Generatoren zerlegt.

Als wir anfangs versuchten, das Reactionsproduct unter Atmosphärendruck zu destilliren, ging es zwischen 268 und 280° über, ohne dass es gelang, durch fortgesetztes Fractioniren den Siedepunkt in kleinere Intervalle einzuschliessen. Als wir der Ursache dieses Misserfolgs nachgingen, ergab sich alsbald, dass bei der angegebenen Temperatur ein theilweiser Zerfall des Esters in Dihydronaphtalin und Essigsäure

$$CH_3 . COO(C_{10}H_{11}) = CH_3 . COOH + C_{10}H_{10}$$

stattfindet, welche beide — das erstere in Form seines Dibromids (Schmp. 73.5°), das letztere als Essigäther — identificirt wurden.

Durch Kochen des Acetats im Reagenzglas kann man sich schon nach einigen Augenblicken überzeugen, dass das neutral reagirende Oel in Folge von Essigsäurebildung saure Reaction annimmt.

Der Zerfall entspricht ganz demjenigen, welchen Alkalien beim Hydronaphtol bewirken.

Benzoëäther des ac. β-Tetrahydronaphtols, $C_6H_5 . COO . (C_{10}H_{11})$.

5 g Hydronaphtol werden mit 20 g Benzoësäure während 48 Stunden im Einschlussrohr auf 170° erhitzt und die Reactionsmasse in ätherischer Lösung zur Entfernung freier Benzoësäure wiederholt mit Soda durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Lösungsmittels wurde sie durch Rectification im luftverdünnten Raum gereinigt. Es gelingt ohne Mühe, das Benzoat

als dickes, schwach gelblich gefärbtes, äusserst zähflüssiges Oel herauszufractioniren. Unter einem Druck von 40 mm siedet es scharf bei 254—255°. Es erstarrt nach kurzem Stehen freiwillig zu weissen, harten Krystallen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol die Form glänzender, gut ausgebildeter Täfelchen vom Schmelzpunkt 62—63° annehmen. Von warmem Alkohol, ebenso von kaltem Chloroform und Benzol werden dieselben leicht aufgenommen; unschwer auch von kochendem Ligroïn, welches sie beim Erkalten zum grössten Theil in Gestalt glänzender Rosetten wieder absetzt.

0.2608 g gaben 0.7675 g Kohlensäure und 0.1529 g Wasser.

	Ber für $C_{17}H_{16}O_2$	Gefunden
C	80.95	80.25 pCt.
H	6.34	6.51 »

Beim Kochen unter Atmosphärendruck erleidet der Benzoëäther eine derjenigen des Acetats analoge Spaltung in Dihydronaphtalin und Benzoësäure. Beide wurden als solche identificirt.

ac. β-Tetrahydronaphtylchlorid, $C_{10}H_{11}.Cl$.

Die Hydroxylgruppe des alicyclischen Tetrahydronaphtols wird sehr leicht durch Chlor ersetzt; man braucht es zu diesem Zwecke nur einige Stunden mit concentrirter Salzsäure (etwa 10fache Menge) im Wasserbad zu erhitzen. Wendet man ganz reines Ausgangsmaterial an, so schwimmt nach Beendigung des Versuchs, den wir im geschlossenen Rohr ausführten, das Chlorid als gelbliche, nicht fluorescirende Schicht auf der Säure. Jeder Versuch einer Reinigung dieses Körpers durch fractionirte Destillation scheiterte an seiner Tendenz, entsprechend der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}Cl = HCl + C_{10}H_{10}$$

in Dihydronaphtalin und Salzsäure zu zerfallen. Dieser Vorgang fand sogar noch im reichlichen Maasse statt, als man den Druck bis auf 30 mm erniedrigte.

Wir gaben diese Bemühungen daher auf und ermittelten die Zusammensetzung der Substanz durch Feststellung seiner Spaltungsproducte. Zu dem Zweck wurde das nach dem Verdünnen mit Aether von der salzsauren Lösung abgehobene Oel so lange mit verdünnter Soda gewaschen, bis die ablaufenden Tropfen keine Chlorreaction mehr zeigten, dann mit Chlorcalcium getrocknet, vom Aether befreit und im Oelbad unter gleichzeitigem Durchblasen eines Luftstroms erhitzt, bis die reichlich auftretende Salzsäureentwicklung nachzulassen begann. Ein Dampfstrom entzog nun der Reactionsmasse ein farbloses, intensiv nach Naphtalin riechendes, nicht erstarrendes Oel, welches durch Ueberführung in das bei 73.5° schmelzende Dibromid als Dihydronaphtalin erkannt wurde.

Ein Körper von denselben Eigenschaften (und vermuthlich mit dem Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Hydronaphtol identisch) wurde durch Erwärmen des letzteren mit Phosphorpentachlorid erhalten; dasselbe wirkt unter heftigen Reactionserscheinungen ein.

Durch Jod scheint sich die Hydroxylgruppe des alicyclischen Hydronaphtols schon bei gewöhnlicher Temperatur ersetzen zu lassen. Beim Schütteln mit farbloser, rauchender Jodwasserstoffsäure (Volumgewicht 1.9) trat beträchtliche Selbsterwärmung und Bräunung ein. Nachdem man das mit Aether versetzte Oel durch Waschen mit verdünnter Sodalösung von anhaftender Jodwasserstoffsäure befreit hatte, hinterblieb es nach Entfernung des Lösungsmittels als eine ebenso wie das Chlorid zur Spaltung geneigte Substanz, von welcher wir nur feststellten, dass sie beim Erhitzen Jodwasserstoffgas aushaucht.

ac. β-Tetrahydronaphtylphenylurethan, $NHC_6H_5 . COO(C_{10}H_{11})$

bildet sich aus den Componenten bei gewöhnlicher Temperatur. 2 g Hydronaphtol wurden mit 1.6 g Phenylcyanat in einem gegen Feuchtigkeit geschützten Reagenzglas stehen gelassen; nach einigen Tagen ist das ölige Gemisch zu einer harten glänzenden Krystallmasse erstarrt, in welcher von den Generatoren keine Spur mehr vorhanden ist. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Sprit gewinnt man das Urethan als atlasglänzende, zu Büscheln gruppirte Nadeln vom Schmp. 98.5°. Aether, Benzol und Chloroform sind gute Lösungsmittel; auch kochendes Ligroïn, welches die Substanz beim Erkalten in glänzenden Rosetten abscheidet.

0.2013 g gaben 10.1 ccm Stickstoff, Barom. = 703 mm Temp. = 8°.

	Ber. für $C_{17}H_{17}NO_2$	Gefunden
N	5.24	5.6 pCt.

ac. β-Tetrahydronaphtylxanthogensäure, $(O C_{10}H_{11}) . CS . SH$.

Entsteht äusserst leicht aus dem Natriumsalz des alicyclischen β-Hydronaphtols und Schwefelkohlenstoff. Versetzt man die absolut ätherische Lösung des ersteren, in welcher auch ein Theil der Metallverbindung suspendirt sein darf, mit Schwefelkohlenstoff, so macht sich sofort eine Reaction bemerkbar, welche bei Anwendung nicht ganz reinen Materials so heftig wurde, dass die Flüssigkeit ins Sieden gerieth. Es ist in jedem Fall zweckmässig, den Schwefelkohlenstoff mit Aether verdünnt, langsam und unter Wasserkühlung hinzuzusetzen.

Unter diesen Umständen wird der Gefässinhalt schnell dickflüssig und nach kurzer Zeit hat sich hydronaphtylxanthogensaures Natrium als voluminöse, ockergelbe Masse ausgeschieden, welche nur mit trockenem Aether gewaschen zu werden braucht, um rein zu sein.

Durch Zusatz von Kupfervitriol zu seiner wässerigen Lösung — Wasser nimmt das Salz äusserst leicht auf — fällt das Kupferoxydsalz als braunschwarzer, gefälltem Kupferhydroxyd gleichender Niederschlag aus. Derselbe theilt mit seinem Analogon aus der Aethylreihe, dem äthylxanthogensauren Kupfer, die Eigenschaft, freiwillig unter deutlich sichtbarem Farbenwechsel aus der Oxyd- in die Oxydulstufe überzugehen. Man braucht ihn nur einige Zeit unter Wasser stehen zu lassen, damit er die Umwandlung in das ockergelbe Kupferoxydulsalz erleidet.

Durch Erwärmen wird diese Metamorphose beschleunigt, allein nicht, ohne dass die Reinheit des Productes darunter leidet.

Auch hier — wie in der Aethylreihe — empfiehlt es sich, das Kupferoxydulsalz durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff zu reinigen. Man erhält es so in hellgelben Krystallkrusten, deren Kupfergehalt zur erwarteten Formel $(C_{10}H_{11}.O)CSS.Cu$ stimmend gefunden wurde.

0.1396 g gaben 0.0384 g Kupferoxyd entsprechend 0.0306424 g Kupfer.

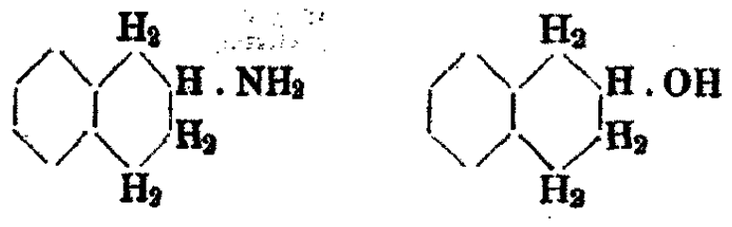
Ber. für $C_{11}H_{11}S_2OCu$	Gefunden
Cu 22.08	21.95 pCt.

Ligroïn fällt das Salz aus seiner Schwefelkohlenstofflösung in eigelben Flocken aus.

Die Constitution des ac. β-Tetrahydronaphtols

ergiebt sich sowohl aus seiner Entstehung als aus seinen Eigenschaften. Die Uebereinstimmung der Vorgänge, welche sich bei der Hydrirung des β-Naphtylamins und des β-Naphtols abspielen, ist so auffällig, dass man an dem ganz analogen Bau der entsprechenden Reactionsproducte von vornherein kaum zweifeln konnte. In beiden Fällen entsteht ein Gemenge alicyclischer und aromatischer Reactionsproducte und zwar die ersteren in überwiegender Menge.

Die aliphatischen Eigenschaften des ac. β-Tetrahydronaphtols entsprechen genau den aliphatischen Eigenschaften des ac. β-Tetrahydronaphtylamins; es ist daher wohl gerechtfertigt, das Resultat früherer, an der Base ausgeführter analytischer Constitutionsuntersuchungen zugleich für das Hydronaphtol zu verwerthen:



Den directen Beweis für die in dieser Formel ausgedrückte Auffassung konnten wir überdies durch die Auffindung der Orthocarbonhydrozimmtsäure unter den Oxydationsproducten des alicyclischen

Hydronaphtols erbringen, welche Säure ja auch aus alicyclischem β-Hydronaphtylamin[1]) erhalten worden ist.

In Uebereinstimmung mit diesem Resultat steht die Beobachtung, dass ac. Hydronaphtol weder als solches noch in Form seines Aethers Brom additionell aufzunehmen vermag.

Die Mittheilung über die noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchungen, welche die Oxydation des alicyclischen β-Tetrahydronaphtols und seines Aethyläthers betreffen, hoffen wir bald nachfolgen lassen zu können.

---

34. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Menthol und Borneol.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Die in der vorgehenden Abhandlung erörterte Aehnlichkeit im Verhalten des alicyclischen β-Tetrahydronaphtols und der beiden Campheralkohole veranlasste uns, die letzteren in Bezug auf die Wirkungsart des Schwefelkohlenstoffs zu untersuchen. Wir haben in der That gefunden, dass Menthol und Borneol im gleichen Sinne und unter fast denselben Reactionserscheinungen wie alicyclisches β-Hydronaphtol von Schwefelkohlenstoff verändert werden, indem sich die betreffenden Xanthogensäuren bilden. Auch bei dieser Reaction erweisen sich dieselben also als echte Alkohole.

Menthylxanthogensäure, $CS{<}^{O(C_{10}H_{19})}_{SH}$.

2 g Menthol werden in absolutem Aether gelöst und mit 0.4 g in feine Scheiben geschnittenem Natrium auf dem Wasserbad digerirt, bis sich kein Metall mehr auflöst. Die Lösung, in welcher das Mentholnatrium theilweise in Form weisser Flocken suspendirt ist, wird von unverändertem Natrium abgegossen und unter Kühlung mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Sie färbt sich dabei intensiv gelb, ohne dass eine Zunahme des Niederschlags zu bemerken ist. Nach etwa zweistündigem Stehen werden Aether und Schwefelkohlenstoff zum grossen Theil abdestillirt und der Rest mit Wasser durchgeschüttelt, welches menthylxanthogensaures Natrium aufnimmt, während unverändertes Menthol im Aether verbleibt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1121.

Versetzt man die klare, rothgelbe, wässrige Lösung mit Kupfervitriol, so fällt das Cuprisalz als braunschwarzer, amorpher Niederschlag aus, welcher das charakteristische Verhalten des Aethyl- und des ac. β-tetrahydronaphtylxanthogensauren Kupfers zeigt, indem er freiwillig unter deutlichem Farbenwechsel in das Oxydulsalz übergeht. Schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad verwandeln sich die voluminösen schwarzen Flocken in ein gelbes, krystallinisches Pulver von sandiger Beschaffenheit. Um dasselbe in Analysenform zu bringen, wurde es mit Wasser und — nach dem Trocknen — mit Aether gewaschen, darauf in kochendem Schwefelkohlenstoff aufgenommen — man muss längere Zeit erwärmen, da es sich nur schwierig löst — vom grössten Theil des Schwefelkohlenstoffs durch Destillation befreit und mit Ligroïn angerieben; letzterer scheidet es als schön eigelbes, schweres Krystallpulver aus.

Die Analyse der über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0.3088 g hinterliessen 0.0823 g Kupferoxyd entsprechend 0.06674 g Kupfer.
0.1730 » » 0.0454 » » » 0.0362 » »
0.1985 g gaben 0.3185 g Kohlensäure und 0.1166 g Wasser.

Ber. für $CS<^{O(C_{10}H_{19})}_{SCu}$		Gefunden		
Cu	21.48	21.61	20.92	— pCt.
C	44.86	—	—	43.7 »
H	6.46	—	—	6.5 »

Die freie Menthylxanthogensäure scheidet sich auf Zusatz von Mineralsäuren zur Lösung ihres Natriumsalzes als unbeständiges Oel ab, welches sich freiwillig unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.

Bornylxanthogensäure, $CS<^{O(C_{10}H_{17})}_{SH}$

wurde wie die vorige Verbindung dargestellt. Nachdem 2 g Borneol in absolut ätherischer Lösung 24 Stunden lang mit 0.5 g Natrium behandelt waren, war in der schwach gelblich gefärbten Lösung reichlich Borneolnatrium in Form weisser Flocken abgeschieden. Als man zu der vom unangegriffenen Natrium abgegossenen Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff hinzusetzte, schlug die Farbe in Orangegelb um und der Niederschlag des Borneolats verschwand unter gelinder Selbsterwärmung der Lösung. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein fester Rückstand, aus welchem Wasser bornylxanthogensaures Natrium mit gelber Farbe aufnimmt, etwas unverändertes Borneol zurücklassend. Kupfersulfat fällt wie beim Menthol voluminöse, braunschwarze Flocken aus, die sich bei längerem Stehen — beim Erwärmen sofort — in ein rothbraunes, schweres Pulver umwandeln. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es in kochendem Schwefelkohlen-

stoff aufgenommen, welcher es nur schwierig (mit orangerother Farbe) löst, vom grössten Theil des Schwefelkohlenstoffs befreit und mit Ligroïn angerieben. Auf diese Weise erhält man das bornylxanthogensaure Kupferoxydul als eigelbes, schweres Krystallpulver.

Zur Analyse diente exsiccatortrockene Substanz.

0.2260 g hinterliessen 0.0619 g Kupferoxyd entsprechend 0.049895 g.

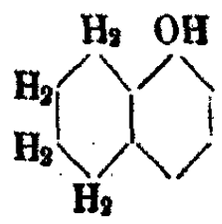
Ber. für $CS<^{O(C_{10}H_{17})}_{S\,Cu}$		Gefunden
Cu	21.50	21.85 pCt.

---

35. Eug. Bamberger und F. Bordt: Ueber aromatisches α-Tetrahydronaphtol.

(Eingegangen am 30. Januar [1]).

Auch die Hydrirung des α-Naphtols, welche wir parallel mit derjenigen des β-Naphtols ausgeführt haben, verläuft genau so wie diejenige der correspondirenden Base, des α-Naphtylamins [2]), indem die vier additionellen Wasserstoffatome ausschliesslich in den hydroxylfreien Kern eintreten. Einziges Reactionsproduct ist daher



ar. Tetrahydro-α-naphtol.

Seine Eigenschaften ergeben sich aus den allgemeinen Hydrirungsgesetzen; es ist ein echtes Phenol, wie seine Muttersubstanz, von welcher es sich nur in untergeordneten Beziehungen unterscheidet. Diese Unterschiede, welche für die gegenwärtigen Betrachtungen ohne Belang sind, sind in Bezug auf die Theorie des Naphtalins von grundlegender Bedeutung und sollen demnächst von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Lengfeld näher beleuchtet werden.

Zur Darstellung von

ar. α-Tetrahydronaphtol

werden 10 g käufliches α-Naphtol unter bekannten Umständen mit 20 g Natrium in Reaction gebracht. Die anfangs trübe und violett

---

[1]) S. die vorangehenden Abhandlungen.

[2]) Diese Berichte XXI, 1786.

gefärbte Flüssigkeit wird gegen Ende der Operation — nach 20 bis 30 Minuten — klar und hellgelb. Giesst man nun in Wasser, so verbleibt die Hauptmenge des Reactionsproducts in Form seines Natriumsalzes im Amylalkohol, während nur sehr geringe Mengen, deren Verarbeitung bei dem geringen Preis der Materialien kaum verlohnt, in die wässrige Schicht übergehen. Der Amylalkohol wurde mit Kolonne abdestillirt und der gelbbraune, schon in der Hitze theilweise ausgeschiedene Krystallbrei in Wasser gelöst, angesäuert und ohne vorherige Filtration des Niederschlages erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Entfernung des Aethers ging die gesammte Menge des Reactionsproducts unter einem Druck von 705 mm innerhalb eines Grades — bei 264.5—265.5° — als farbloses Oel über, welches bald zu silberweissen, naphtalinähnlichen Tafeln vom Schmelzpunkt 68.5—69° erstarrte.

Die Elementaranalyse ergab die Formel eines vierfach hydrirten *α*-Naphtols.

0.2244 g gaben 0.6662 g Kohlensäure und 0.1658 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gefunden
C	81.08	80.97 pCt.
H	8.11	8.21 »

Das von uns erhaltene Product erwies sich identisch mit demjenigen, welches Bamberger und Althausse durch Diazotirung des ar. *α*-Tetrahydronaphtylamins erhalten haben. Wir verweisen daher in Bezug auf die Eigenschaften desselben auf die Angaben der Genannten [1]). Es ist nur als Ergänzung hinzuzufügen, dass — während sich das (unhydrirte) *α*-Naphtol beim Uebergiessen mit Natriumnitrit und concentrirter Schwefelsäure (nebenbei bemerkt, eine brauchbare Reaction des *α*-Naphtols) tief grün färbt — der aromatische Wasserstoffabkömmling unter diesen Umständen braun wird. Man kann mit Hülfe dieser Reaction geringe Beimengungen unveränderten Ausgangsmaterials erkennen.

Um das schon früher erwähnte Absorptionsgesetz [2]) zu prüfen, wurden einige Azofarbstoffe des arom. Tetrahydronaphtols in reinem Zustande dargestellt.

Phenylazo-ar.-α-tetrahydronaphtol, $C_6H_5 . N_2 . C_{10}H_{10} . (OH)$.

Eine aus 1 g Anilin bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid wurde zu einer alkalischen Lösung von 1.5 g Tetrahydronaphtol hinzugesetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine grüne, metallglänzende, harzige Masse ab. Das tiefrothbraun gefärbte Filtrat scheidet auf Säurezusatz

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1893.

[2]) Diese Berichte XXII, 634, 2068.

rothbraune, harzige Flocken von grünem Metallglanz aus. Aus verdünntem, kochendem Alkohol krystallisiren dieselben in schönen, metallglänzenden, kantharidengrünen Täfelchen. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer in Benzol, leichter in Eisessig und sehr leicht in Chloroform löslich. Sie sind schwer verbrennlich.

Hr. Bordt fand bei der Analyse:

0.538 g 52.5 ccm Stickstoff bei Barom. = 725 mm und Temp. = 18°.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$		Gefunden
N	11.11	10.82 pCt.

Sulfophenylazo-ar.-α-tetrahydronaphtol, $C_6H_4<^{SO_3H}_{N_2 . C_{10} . H_{10} . (OH)}$,

wurde aus 1 g *p*-Diazobenzolsulfosäure und 0.8 g α-Tetrahydronaphtol bei Gegenwart von Alkali bereitet. Man scheidet durch Zusatz von Essigsäure das primäre Natriumsalz aus der tiefrothen Lösung in orangerothen, nach dem Trocknen atlasschimmernden Flocken aus; aus heissem Wasser krystallisirt es in bronzeglänzenden Blättchen. Durch Chlornatrium wird es ausgesalzen.

Ber. für $C_{16}N_2SH_{15}O_4Na$		Gefunden
Na	6.49	6.4 pCt.

Die freie Säure wird durch Mineralsäuren in scharlachrothen Flocken ausgefällt.

ar. Tetrahydro-α-naphtoläthyläther, $C_{10}H_{11} . O . C_2H_5$

wurde durch Kochen einer alkoholischen Lösung von 5 g Hydronaphtol mit 2.3 g Kaliumhydrat und 6 g Jodäthyl erhalten. Die vom Jodkaliumbodensatz abgegossene Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Lauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Er ging bei 259° unter einem Druck von 705 mm über, als zähflüssiges, schweres Oel von angenehmem Geruch.

0.113 g lieferten 0.3389 g Kohlensäure und 0.0926 g Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{16}O$		Gefunden
C	81.81	81.79 pCt.
H	9.09	9.10 »

Derselbe Aether wird durch Behandeln von α-Naphtoläthyläther mit Natrium und siedendem Amylalkohol erhalten. Die Art der Verarbeitung ergiebt sich aus früher geschilderten derartigen Operationen. Das Reactionsproduct ging bei der ersten Destillation vom ersten bis letzten Tropfen bei der oben angegebenen Temperatur über. Analyse:

0.1475 g lieferten 0.4419 g Kohlensäure und 0.1211 g Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{16}O$		Gefunden
C	81.81	81.71 pCt.
H	9.09	9.14 »

ergiebt sich aus der Identität mit dem von Bamberger und Althausse aus ar. Hydro-α-naphtylamin und salpetriger Säure erhaltenen Product. Letzteres enthält — da die Base zu Adipinsäure abgebaut wurde — die addirten Wasserstoffatome im nichtsubstituirten Kern. Also auch das durch directe Hydrirung erhaltene Hydronaphtol.

Wir haben uns vergebens bemüht, dasselbe in Adipinsäure zu verwandeln. Auch bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit Kaliumpermanganat ist nur Oxalsäure und Phtalsäure erhalten worden.

---

36. Eug. Bamberger: Notiz über Camphersäure.

(Eingegangen am 30. Januar.)

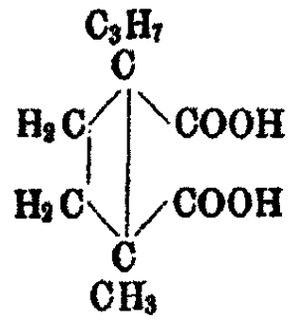
Um die Frage zu entscheiden, ob in der Camphersäure eine doppelte Bindung vorhanden ist, untersuchte ich — nachdem bereits Victor Meyer[1]) vor längerer Zeit ihre Indifferenz gegen nascirenden Wasserstoff festgestellt hatte —, ob sie sich nicht mit Bromwasserstoff zu vereinigen vermöge. Die Säure wurde mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig mehrere Stunden zunächst auf 100°, dann auf 120° erhitzt, ohne dass sich die Bildung eines Additionsproductes hätte nachweisen lassen.

Bei Anwesenheit einer Aethylenbindung sollte man auch leichte Angreifbarkeit durch Kaliumpermanganat erwarten. Allein das Reagenz wirkt nur äusserst träge ein. Nachdem etwas mehr als die zweifache Menge desselben nach zweitägigem Kochen verbraucht war, wurde aus dem Braunsteinfiltrat nichts Anderes als unveränderte Camphersäure isolirt. Die Analyse derselben (Schmp. 183.5°) ergab:

0.2711 g lieferten 0.5950 g Kohlensäure und 0.1992 g Wasserstoff.

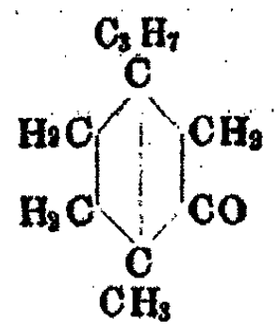
	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gefunden
C	60	59.87 pCt.
H	8	8.16 »

Ich glaube, nicht zweifeln zu dürfen, dass die Camphersäure



[1]) Diese Berichte III, 118.

in der That — wie es wohl meist angenommen wird — ein Tetramethylenabkömmling ist. Dieser Annahme entspricht die Campherformel



---

37. Alfred Einhorn: Synthesen von Alkoholsäuren der Pyridinreihe.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Arthur Liebrecht[1]) das Condensationsproduct von α-Picolin mit Chloral, das ω-Trichlor-α-oxypropylpyridins, $C_5H_4N.CH_2.CHOH.CCl_3$, beschrieben. Das Studium dieser Substanz habe ich, seitdem das Cocaïn als ein Abkömmling der Pyridyl-β-milchsäure erkannt wurde, nicht aus dem Auge gelassen, und ist es nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten nunmehr in der That gelungen, aus demselben die Pyridyl-β-Milchsäure darzustellen. Indem ich mir vorbehalte, in den Annalen der Chemie meine diesbezüglichen Untersuchungen mit allen Einzelheiten und den analytischen Belegen zu veröffentlichen, sollen im Folgenden nur die hauptsächlichsten Verbindungen, welche aus dem ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin erhalten wurden, angeführt werden.

Pyridyl-ω-trichlorpropylen, $C_5H_4N.CH{:}CH.CCl_3$.

Wenn man das ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin mit Phosphorpentachlorid behandelt, so spaltet die Verbindung Wasser ab und geht in das Pyridyl-ω-Trichlorpropylen über, welches aus absolutem Alkohol in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 97° krystallisirt.

Pyridyl-α-milchsäure, $C_5H_4N.CH_2.CHOH.COOH$.

Kocht man das ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin in wässeriger Lösung mit Soda, so wird die Verbindung entchlort, wobei die Gruppe

---

[1]) Diese Berichte XX, 1592.

CCl_3 in Carboxyl übergeht und sich die Pyridyl-α-milchsäure bildet, welche sich in Form eines grünen Kupfersalzes, das in feinen Nädelchen krystallisirt und nach der Formel $(C_5H_4N.CH_2.CHOH.COO)_2Cu.CuO$ zusammengesetzt ist, leicht isoliren lässt. Die freie Pyridyl-α-milchsäure, welche die Carbonsäure des von A. Ladenburg[1]) beschriebenen α-Picolylalkins darstellt, krystallisirt aus absolutem Alkohol in durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 124—125°, das Platindoppelsalz schmilzt zwischen 202—204°, das Golddoppelsalz krystallisirt aus Wasser in compacten, dicken orangefarbenen Säulen vom Schmelzpunkt 173—174°. Die Darstellung der Ester der Säure ist durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Lösungen derselben nicht gelungen, wohl aber durch Einwirkung der Alkyljodide in Gegenwart von Alkohol auf ihr Silbersalz, welches in weissen Nadeln krystallisirt. Sowohl der Methylester als der Aethylester stellen hellgelbe Oele dar. Das Golddoppelsalz des Methylesters schmilzt bei ca. 119°. Die Bemühungen, aus den Estern durch Einwirkung von Benzoylchlorid benzoylirte Verbindungen darzustellen, waren vergebliche. Dieses Ziel ist jedoch auf einem anderen Wege erreicht worden; erwärmt man nämlich die freie Pyridyl-α-milchsäure in wässeriger Lösung mit Benzoësäureanhydrid, ähnlich wie Giesel und Liebermann[2]) das Ecgonin benzoylirt haben, so erhält man, aber nur beim Einhalten ganz bestimmter Bedingungen, die Benzoylpyridyl-α-milchsäure, $C_5H_4N.CH_2.CHO(COC_6H_5).COOH$, welche aus heissem Wasser in glänzenden weissen Nadeln krystallisirt, die bei 145° unter Zersetzung schmelzen. Das Platinsalz scheidet sich aus verdünntem Alkohol in durchscheinenden, gelben prismatischen Nadeln ab, die unter Zersetzung bei 179° schmelzen. Wenn man nun das Silbersalz der Benzoylpyridyl-α-milchsäure, welches weisse Nadeln darstellt, in alkoholischer Lösung mit der molecularen Menge Jodmethyl erwärmt, so entsteht der Methylester $C_5H_4N.CH_2.CHO(COC_6H_5).COOCH_3$; derselbe wurde in Form eines hellen Oeles erhalten, dessen Platinsalz aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirt, die unter Zersetzung bei 193° schmelzen.

Pyridylacrylsäure, $C_5H_4N.CH:CH.COOH$.

Früher ist schon darauf hingewiesen worden, dass das ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin bei der Einwirkung von alkoholischem Kali nicht nur entchlort wird, sondern auch noch Wasser abspaltet und in die Pyridylacrylsäure übergeht. Beim Ausarbeiten dieser Methode hat sich jedoch herausgestellt, dass die Pyridylacrylsäure nicht das einzige Product der Einwirkung ist, dass vielmehr nebenbei auch immer

[1]) Diese Berichte XXII, 2584.
[2]) Diese Berichte XXI, 2342, 3196.

geringe Mengen Pyridyl-α-milchsäure erhalten werden; so lieferten z. B. 60 g Condensationsproduct 20 g salzsaure Pyridylacrylsäure und 5 g Kupfersalz der Pyridyl-α-milchsäure. Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die Pyridyl-α-milchsäure beim Erwärmen im Vacuum auf 130—140° Wasser abspaltet und in die Pyridylacrylsäure übergeht.

Die freie Pyridylacrylsäure krystallisirt aus heissem Wasser in sternartig gruppirten weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 202—203°, mit den Halogenwasserstoffsäuren giebt sie gut krystallisirende Salze, das Golddoppelsalz stellt hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 194—195° dar und das Platindoppelsalz bildet rothgelbe Prismen, die bei 209—210° schmelzen. Die Alkalisalze wurden nur als gelatinöse Massen erhalten, hingegen krystallisirt das Silbersalz und das Kalksalz; letzteres lässt sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln gewinnen. Die Ester der Pyridylacrylsäure entstehen beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Lösungen der Säure. Sowohl der Methylester als der Aethylester sind bei niederen Temperaturen krystallisationsfähig. Das salzsaure Salz des Methylesters krystallisirt aus Methylalkohol in weissen derben Krystallen vom Schmelzpunkt 185—186°, der freie Aethylester bildet lange durchsichtige Nadeln.

Beim Erwärmen der Pyridylacrylsäure in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl im Rohr auf 100° entsteht das Jodmethylat, welches aus Alkohol in nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 219—220° erhalten wird; daraus gewinnt man durch Schütteln mit Bromsilber das Brommethylat, welches sich durch Wasser in Krystallbüscheln abscheidet, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

Giebt man zur Lösung der freien Pyridylacrylsäure in Eisessig Brom, so scheidet sich, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, ein Perbromid ab, während sich bei Wasserbadtemperatur das Pyridylacrylsäuredibromid $C_5H_4N.CHBr.CHBr.COOH$ bildet, welches mit Eisessig krystallisirt und dann bei 146,5° schmilzt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser verliert die Substanz den Krystalleisessig und scheidet sich dann in schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 127° ab.

Pyridyl-β-milchsäure, $C_5H_4N.CHOH.CH_2.COOH$.

Erwärmt man die Pyridylacrylsäure mit Eisessig, der mit Bromwasserstoffsäure gesättigt ist, im Einschmelzrohr, bei Wasserbadtemperatur, so bildet sich das bromwasserstoffsaure Salz der Pyridyl-β-brompropionsäure, $C_5H_4N.CHBr.CH_2.COOH.HBr$, welches in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 163—164° erhalten wurde. Neutralisirt man das Bromwasserstoffadditionsproduct in wässeriger Lösung vorsichtig mit Soda und erwärmt, so zersetzt es sich. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv roth und bei der Destillation mit

Wasserdämpfen geht eine ölige Base, das Pyridyläthylen $C_5H_4N.CH:CH_2$ über, welches unlängst auch von Ladenburg[1]) aus dem α-Picolylalkin $C_5H_4N.CH_2.CH_2OH$ erhalten und als Vinylpyridin beschrieben worden ist. Den Siedepunkt der Base habe ich bei gewöhnlichem Druck bei 159—160° (Ladenburg 158—159°) beobachtet und als Rückstand bei der Destillation, genau wie Ladenburg beschreibt, stets einen hellbraunen Syrup erhalten, welcher jetzt, nachdem er schon 7 Monate lang aufbewahrt wurde, noch keinen Ansatz zur Krystallisation zeigt, sondern zu einem spröden Harz eingetrocknet ist. Den Angaben Ladenburg's möchte ich noch den Schmelzpunkt des in gelben Nadeln krystallisirenden Golddoppelsalzes des Pyridyläthylens, der bei 144° liegt, hinzufügen.

Die vom Pyridyläthylen befreite Flüssigkeit enthält nun 2 Säuren, nämlich regenerirte Pyridylacrylsäure und Pyridyl-β-milchsäure, deren Trennung Anfangs grosse Schwierigkeiten bereitet hat, aber jetzt auf verschiedenen Wegen gelungen ist.

Die freie Pyridyl-β-milchsäure ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen weissen Nädelchen, sie giebt ein saphirblaues, prächtig krystallisirendes, für die Säure äusserst charakteristisches Kupfersalz, welches nach der Formel $C_5H_4.CHOH.(CH_2.COO)_2Cu.CuO$ zusammengesetzt ist. Das salzsaure Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol in compacten, häufig drusenförmig vereinten weissen Prismen vom Schmelzpunkt 145—146°, das Platindoppelsalz aus verdünntem Alkohol anscheinend in gelben Blättchen, die unter dem Mikroskop betrachtet aber als salmiakähnlich angeordnete Kryställchen erscheinen, ihr Schmelzpunkt liegt bei 191°. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Lösungen der Säure entstehen ihre Ester, die als hellgelbe Oele erhalten wurden. Das Platindoppelsalz des Methylesters krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelben prismatischen Blättchen und schmilzt bei 178.5°, das salzsaure Salz des Aethylesters erscheint auf Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen.

Die Bemühungen, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das salzsaure Salz der Pyridyl-β-milchsäure zu einer Benzoylverbindung zu gelangen, waren vergebliche, da die Reactionsmasse sich hierbei zersetzt; nach langwierigen Versuchen ist es schliesslich auf einem Umwege gelungen, diese Verbindung darzustellen. Erwärmt man den Pyridyl-β-milchsäureäthylester oder dessen salzsaures Salz auf dem Wasserbad 3 Stunden mit Benzoylchlorid, trägt das Reactionsproduct in Wasser ein, macht mit Soda alkalisch und extrahirt mit Aether, so resultirt ein Oel, welches wahrscheinlich zum grössten Theil aus der Benzoylverbindung des Pyridyl-β-milchsäureäthylesters besteht und

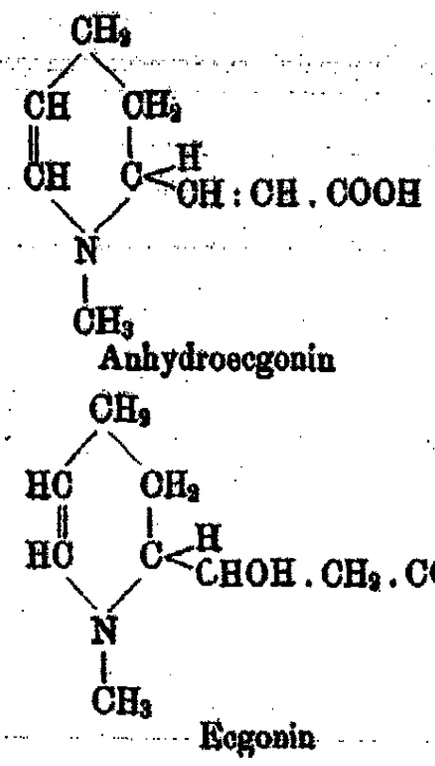
[1]) Diese Berichte XXII, 2583.

wohl auch noch freien Milchsäureester enthält. Es ist weder gelungen, aus diesem Oel ein krystallisirendes Platin oder Golddoppelsalz noch ein Pikrat u. s. w. zu erhalten, immer entstanden ölige Fällungen. Löst man das Oel jedoch in wenig Salzsäure und lässt die Flüssigkeit einige Tage stehen, so erstarrt sie zum grössten Theil krystallinisch, indem wahrscheinlich der Benzoylpyridyl-β-milchsäureäthylester schon in der Kälte verseift wird, und sich das salzsaure Salz der Benzoylpyridyl-β-milchsäure in prismatischen Nadeln abscheidet. Dieses Salz zersetzt sich auf Zusatz von Wasser bereits in der Kälte, wobei die freie Benzoylpyridyl-β-milchsäure $C_5H_4N.CHO(COC_6H_5).CH_3COOH$ gebildet wird, die aus heissem Wasser in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 135.5° krystallisirt. In der Absicht, den Methylester darzustellen, wurde die Säure in Methylalkohol mit Salzsäure behandelt, dabei wird aber merkwürdigerweise die Benzoylgruppe abgespalten und es entsteht der Pyridyl-β-milchsäuremethylester; auch hier hat ein Umweg zu der gewünschten Verbindung geführt, der darin besteht, dass man auf das Silbersalz der Benzoylpyridyl-β-milchsäure, welches auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung zur freien Säure in weissen Krystallen erhalten wird, im Druckrohr die moleculare Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einwirken lässt. Behandelt man nun das Reactionsproduct mit Soda und schüttelt mit Aether aus, so krystallisirt hernach aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten der Benzoylpyridyl-β-milchsäuremethylester in durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 79°.

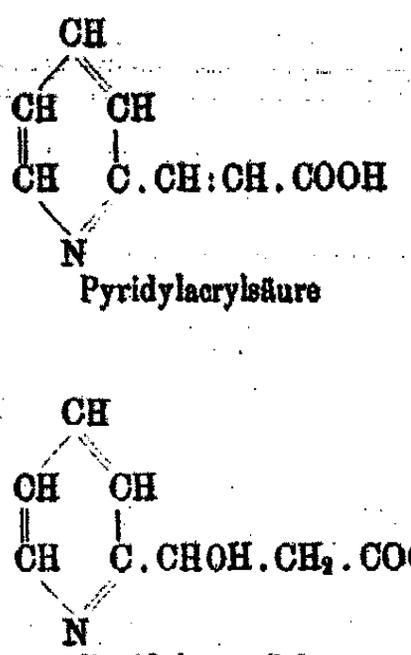
Pyridylglycerinsäure $C_5H_4N.CHOH.CHOH.COOH$.

Oxydirt man das Natronsalz der Pyridylacrylsäure in sehr verdünnter Lösung und bei niederer Temperatur vorsichtig mit übermangansaurem Kali, so entsteht die Pyridylglycerinsäure, deren salzsaures Salz sich aus Wasser oder absolutem Alkohol in derben weissen Krystallen abscheidet, die ein Molekül Wasser enthalten und bei 189—190° schmelzen. Der Aethylester der Säure entsteht beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes, aus absolutem Alkohol krystallisirt derselbe in viereckigen, durchsichtigen Tafeln, die bei 95—96° schmelzen, und bei der Einwirkung von Benzoylchlorid liefert er eine aus absolutem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 121—122° schmilzt.

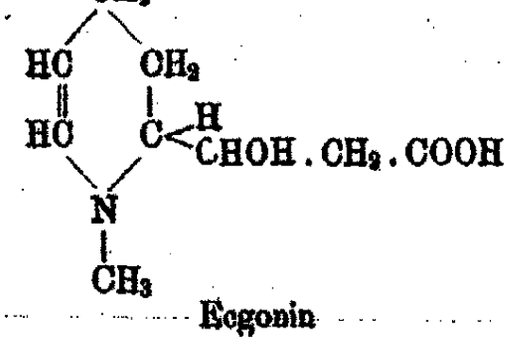
Von den vorstehend beschriebenen Verbindungen sind die Pyridylacrylsäure, die Pyridyl-β-milchsäure, die Benzoylpyridyl-β-milchsäure und der Benzoylpyridyl-β-milchsäuremethylester von besonderem Interesse, weil sie höchst wahrscheinlich als Muttersubstanzen des Anhydroecgonins, Ecgonins, Benzoylecgonins und Cocaïns angesehen werden müssen.



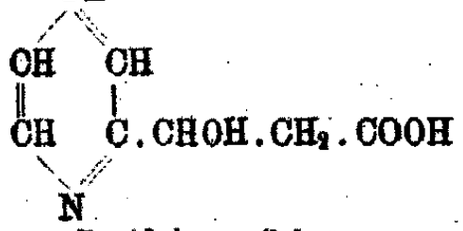
Anhydroecgonin



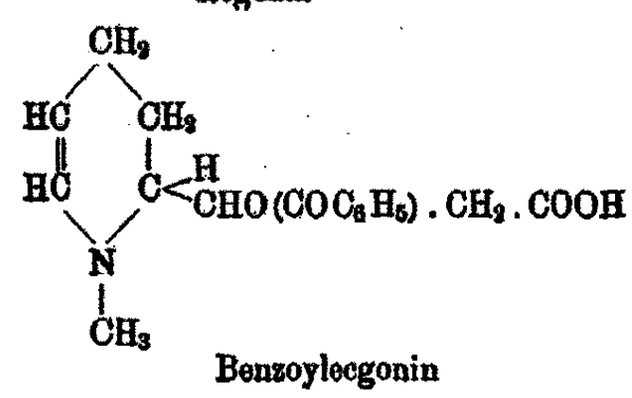
Pyridylacrylsäure



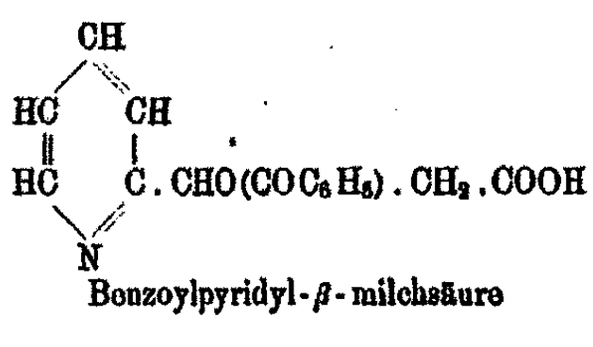
Ecgonin



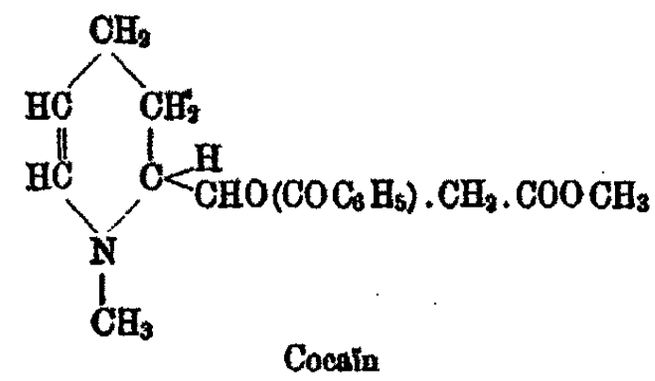
Pyridyl-β-milchsäure



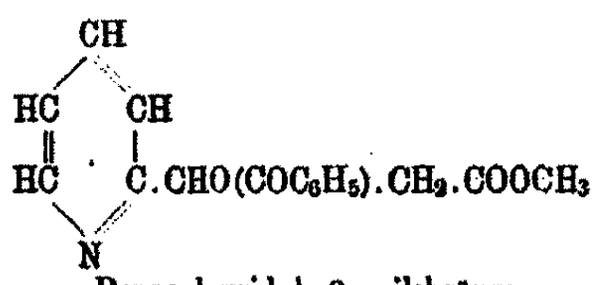
Benzoylecgonin



Benzoylpyridyl-β-milchsäure



Cocaïn



Benzoylpyridyl-β-milchsäure-methylester.

Beim Verfolgen der Aufgabe, die ich mir gestellt habe, Verbindungen herzustellen, welche in noch näherer Beziehung zum Cocaïn stehen, wird es mein nächstes Ziel sein, zu den Reductionsproducten der genannten Substanzen zu gelangen, es sind diesbezügliche Versuche in ausgedehntem Maasse in Angriff genommen worden und bitte ich mir dieselben eine Zeit lang überlassen zu wollen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den HHrn. Doctoren Arthur Liebrecht und Albert Marquardt, welche mich bei diesen Untersuchungen unterstützt haben, meinen besten Dank auszusprechen.

Aachen. Technische Hochschule.

38. G. Bruhns: Ueber Adenin und Hypoxanthin [1]).

(Eingegangen am 27. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Adenin krystallisirt aus schwach verunreinigten Lösungen zuweilen in perlmutterglänzenden Blättchen, welche von den gewöhnlich erhaltenen und bereits krystallographisch untersuchten nadelförmigen Krystallen äusserlich ganz verschieden sind, aber doch dieselbe Zusammensetzung $C_5H_5N_5 + 3H_2O$ besitzen und auch bei 53—54° unter Verlust ihres Krystallwassers weiss werden. Die Blättchen scheinen daher nur schlecht ausgebildete Krystallformen zu sein. Unter dem Mikroskop lassen sie keine bestimmten Umrisse erkennen.

Pikrinsaures Adenin. Mit Pikrinsäure bildet das Adenin eine Verbindung, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist (1 : 3500), leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Sie fällt beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Adeninsalzen und von pikrinsaurem Natrium als hellgelber flockiger Niederschlag aus. Mit heissem Wasser umkrystallisirt, stellt das pikrinsaure Adenin hellgelbe, sehr voluminöse Büschel von langen, mikroskopisch feinen Nadeln vor, nimmt beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur Seidenglanz an und entspricht lufttrocken der Formel $C_5H_5N_5$, $C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$. Es verliert bei 100° das Krystallwasser und bleibt dann selbst bei 220° unverändert.

Versetzt man eine concentrirte kalte wässerige Lösung des Salzes mit $^1/_{10}$ Volum einer kalten concentrirten Lösung von pikrinsaurem Natrium, so scheidet sich der grösste Theil ($^5/_7$) des pikrinsauren Adenins in kurzen feinen Nadeln schnell ab. Der Niederschlag ist frei von Natrium.

Quantitative Bestimmung des Adenins. Das pikrinsaure Adenin lässt sich vortheilhaft zur quantitativen Ausfällung des Adenins aus wässerigen Lösungen verwenden. Die Lösung muss neutral oder schwach sauer sein; ein zu grosser Säureüberschuss wirkt nachtheilig, weniger wegen Erhöhung der Löslichkeit des pikrinsauren Adenins, als weil er die Ausscheidung von Pikrinsäure aus dem im Ueberschuss zuzusetzenden Natriumpikrat veranlassen könnte. Bei Gegenwart freier oder kohlensaurer Alkalien selbst in geringer Menge wird die vollständige Fällung jedoch bedeutend verzögert oder ganz verhindert.

Der Niederschlag wird 15 Minuten nach vorgenommener Fällung unter Zuhülfenahme einer schwachen Saugvorrichtung auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filter nicht mehr gelb erscheint, und bei 100° getrocknet.

---

[1]) Ein ausführlicherer Bericht erscheint in der »Zeitschrift für physiologische Chemie«.

Will man die Löslichkeit des pikrinsauren Adenins in der Mutterlauge und im Waschwasser berücksichtigen, so hat man dem berechneten Adenin pro 100 ccm Filtrat 2.2 mg hinzuzufügen. Die folgenden Analysen mögen als Belege dienen:

	Angewandtes Adenin	Erhaltenes Adenin ohne Correctur	Erhaltenes Adenin mit Correctur
I.	0.2031 g	0.1995 g	0.2031 g
II.	0.2159 »	0.2124 »	0.2159 »
III.	0.1022 »	0.1000 »	0.1024 »
IV.	0.0360 »	0.0348 »	0.0367 »
V.	0.0540 »	0.0527 »	0.0546 »
VI.	0.0621 »	0.0609 »	0.0627 »

Bei Gegenwart von Hypoxanthin, selbst in relativ grosser Menge, findet die Ausfällung genau ebenso statt, da das pikrinsaure Hypoxanthin bedeutend leichter löslich ist:

	Angewandtes Adenin	Zusatz von Hypoxanthin	Erhaltenes Adenin ohne Correctur	Erhaltenes Adenin mit Correctur
VII.	0.0659 g	0.1089 g	0.0648 g	0.0665 g
VIII.	0.0316 »	0.0280 »	0.0271 »	0.0297 »
IX.	0.0299 »	0.0453 »	0.0274 »	0.0298 »
X.	0.0411 »	0.0122 »	0.0394 »	0.0416 »
XI.	0.0459 »	0.0920 »	0.0425 »	0.0451 »
XII.	0.0065 »	0.0432 »	0.0041 »	0.0065 »
XIII.	0.0512 »	0.0121 »	0.0492 »	0.0516 »
XIV.	0.0529 »	0.0597 »	0.0506 »	0.0530 »
XV.	0.0228 »	0.0261 »	0.0190 »	0.0214 »
XVI.	0.0191 »	0.0555 »	0.0175 »	0.0194 »
XVII.	0.0164 »	0.0250 »	0.0130 »	0.0154 »
XVIII.	0.0552 »	0.0218 »	0.0525 »	0.0554 »
XIX.	0.0092 »	0.0529 »	0.0072 »	0.0091 »
XX.	0.0157 »	0.0493 »	0.0134 »	0.0158 »

Aus dem Filtrat des pikrinsauren Adenins kann das Hypoxanthin, wenn keine Salzsäure, Bromwasserstoff u. s. w. gegenwärtig ist, durch ammoniakalische Silbernitratlösung sehr schnell und vollständig ausgefällt werden. Der Niederschlag ist gelb gefärbt und lässt sich mit heissem Wasser nicht ganz von dieser Färbung befreien, jedoch beträgt die durch Verunreinigung mit Pikrinsäure bewirkte Gewichtserhöhung nach besonderen Versuchen so wenig, dass man von derselben absehen kann.

Wichtig ist es dagegen, den erhaltenen Niederschlag von Hypoxanthinsilberoxyd längere Zeit bei 120° zu trocknen; erst dann entspricht er der von Strecker[1]) aufgestellten Formel $(C_5H_2Ag_2N_4O)_2, H_2O$, wenn man die geringe Menge als $C_5H_3Ag_2N_5, H_2O$ darin enthaltenen Adenins unberücksichtigt lässt. Letzteres bewirkt ein Mehrgewicht gegen die angewandte Menge von 3.0 mg[2]) (auf Hypoxanthin berechnet!), die man daher von dem erhaltenen Hypoxanthin abziehen muss. Die Löslichkeit des Silberniederschlages in Wasser ist so gering, dass man sie nicht zu berücksichtigen braucht, wenn man nur so viel Ammoniak zusetzt, dass das Filtrat der Pikrinsäurefällung eben alkalisch reagirt und auch zu der ammoniakalischen Silberlösung nur so viel, dass das Silberoxyd gerade gelöst ist. Grössere Mengen von Ammoniak wirken beträchtlich lösend auf den Niederschlag. Die Fällung wird am besten in der Siedehitze vorgenommen und sofort abfiltrirt, wenn sich der Niederschlag gesenkt hat; das Auswaschen kann mit heissem Wasser geschehen.

Ist in der ursprünglichen Lösung eine Säure enthalten, welche in schwach ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat eine Fällung erzeugt, z. B. Salzsäure, so verfährt man derartig, dass man mit ammoniakalischer Silberlösung vollständig ausfällt, den Niederschlag etwas auswäscht, dann mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.1 vom Filter spritzt und drei- bis viermal mit erneuten Portionen derselben auskocht. Die vereinten sauren Filtrate lässt man mit etwas Silbernitrat 24 Stunden stehen, sammelt das ausgeschiedene Hypoxanthinsilbernitrat auf einem getrockneten und gewogenen Filter und trocknet es bei 100°. Man erhält für je 100 ccm zur Lösung verwandter Salpetersäure im Durchschnitt 3.1 mg Hypoxanthin weniger, als der Berechnung entspricht, weil das Hypoxanthinsilbernitrat in der angewandten Säure etwas löslich ist[3]), und wahrscheinlich das zugleich

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 108, 136.

[2]) Diese Zahl war bei allen angestellten Versuchen ziemlich constant, obwohl sie von der Menge des gelöst gebliebenen Adenins abhängig ist.

[3]) Vergl. Neubauer's Angaben, Zeitschr. f. anal. Chem. 6, 33. Dass ich eine höhere Löslichkeit fand, als Neubauer, beruht vermuthlich auf dem oben angegebenen Grunde.

mitgefällte Chlorsilber etwas von dem Niederschlage einschliesst. Andererseits enthält das so gewonnene Hypoxanthinsilbernitrat stets geringe Mengen von Chlorsilber, wodurch sein Silbergehalt (durch Glühen bestimmt) auf 36.5 pCt. gesteigert wird (Theorie 35.3 pCt.).

Die hiermit beschriebene Methode zur quantitativen Bestimmung von Adenin und Hypoxanthin schliesst sich eng an das bis jetzt allgemein angewandte Trennungsverfahren für Xanthin, Guanin und Hypoxanthin an, bei welchem auf das erst später entdeckte Adenin noch nicht Rücksicht genommen war.

Das Adenin fällt dabei vollständig neben dem Hypoxanthin als Adeninsilbernitrat aus der salpetersauren Lösung aus, in welcher das Xanthin gelöst bleibt. Schindler[1]) hat versucht, die Mengen beider Basen durch Bestimmung des Stickstoffgehalts ihrer Mischung zu ermitteln; dies ist aber nur als ein vorläufiger Nothbehelf anzusehen, da die Resultate schon wegen der Mängel der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode höchst ungenau werden müssen. In solchen Fällen bewährt sich die Pikrinsäurefällung als sehr genau und einfach.

Zur Darstellung der freien Basen aus den Verbindungen mit Silber oder Silbernitrat wandte man bis jetzt allgemein die Zerlegung durch Schwefelwasserstoff (oder Schwefelammonium bei Schindler) an; ich habe dieselben weit bequemer und schneller durch Erwärmen jener Verbindungen mit stark verdünnter Salzsäure erhalten, was besonders beim Guanin vortheilhafter ist, da bei der Anwendung von Schwefelwasserstoff meistens ein Theil der Base in den Schwefelsilber-Niederschlag übergeht und aus diesem durch Salzsäure ausgekocht werden muss.

Die Zerlegung der Silberverbindungen durch Salzsäure geht vollkommen glatt vor sich, und wenn man mit genügend verdünnter Lösung arbeitet, wird dabei trotz der gleichzeitigen Anwesenheit von Salpetersäure und Salzsäure weder Adenin in Hypoxanthin übergeführt, noch ein Theil der Basen durch Oxydation zerstört. Die hierbei erhaltene Lösung der Basen eignet sich nach annähernder Neutralisation (durch Zusatz von Natriumdicarbonat, bis nur noch schwaches Brausen bemerkbar ist) zur Analyse nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Adenin-Hypoxanthin. Mit Hülfe dieser analytischen Methode habe ich eine Verbindung von Adenin und Hypoxanthin aufgefunden, welche aus Wasser in kleinen perlenartigen, aus äusserst feinen mikroskopischen Nadeln bestehenden Aggregaten krystallisirt, meistens aber beim Abkühlen concentrirterer heisser Lösungen in amorphen, geschabter Kreide ähnlichen oder sehr voluminösen kleisterartigen Massen ausfällt und sich durch Zusammenbringen der Bestand-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. XIII, 432.

theile in wässeriger Lösung darstellen lässt. Im krystallisirten lufttrockenen Zustande entspricht sie der Formel $C_5H_4N_4O$, $C_5H_5N_5 + 3H_2O$. Sie verwittert leicht und verliert bei 100° schnell alles Wasser. Sie bildet ein einheitliches salzsaures Salz, dessen Formen von denjenigen des salzsauren Adenins und des salzsauren Hypoxanthins abweichen, lässt sich aber durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und fractionirte Krystallisation in Adenin und Hypoxanthin zerlegen. Diese Substanz scheint manche Irrthümer und Unklarheiten über die Eigenschaften des Hypoxanthins, sowie auch den Umstand zu erklären, dass das Adenin so lange bei seinem Vorkommen neben dem Hypoxanthin übersehen werden konnte, da man die Verbindung beider wohl einer gewissen Aehnlichkeit wegen öfter für Hypoxanthin gehalten haben mag.

Adeninbromid. Durch Behandlung gut getrockneten Adenins mit überschüssigem trocknem Brom habe ich einen dunkelrothen Körper erhalten, welcher nach den aus abgewogenen Quantitäten Adenin entstehenden Mengen zu urtheilen 6 Atome Brom enthalten muss. Er zersetzt sich schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Brom, schneller beim Erhitzen auf 100 bis 120° und bildet dabei ein Bromadenin von der Formel $C_5H_4BrN_5$. Dasselbe ist weiss, in kaltem Wasser sehr schwer (1 : 10000), in heissem leichter, sehr leicht in Ammoniak löslich. Es krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Ammoniak in sternförmig gruppirten Nadeln, ist eine ziemlich starke Base und bildet wohlcharakterisirte Salze, aus denen es durch Zusatz von Ammoniak sofort als weisser mikrokrystallinischer Niederschlag gefällt wird. Es bildet sich aus dem Adeninbromid auch durch Behandlung mit Natriumbisulfit. Das pikrinsaure Bromadenin ist dem pikrinsauren Adenin sehr ähnlich, bildet aber noch voluminösere Massen. Die Silberverbindungen scheinen nach einigen quantitativ ausgeführten Fällungsversuchen keine ganz constante Zusammensetzung zu haben, sind aber dem Adeninsilber und Adeninsilbernitrat äusserlich ganz ähnlich. Das Bromadeninsilbernitrat zersetzt sich beim Kochen mit Salpetersäure unter Abscheidung von Bromsilber.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Bromadenin nur sehr schwer angegriffen.

Ein Bromhypoxanthin lässt sich in ähnlicher Weise nicht herstellen.

Mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers bin ich noch beschäftigt.

Hrn. Prof. Dr. Kossel, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wird, bin ich für seine Anregung und bereitwillige Unterstützung zu grossem Danke verpflichtet.

39. Th. Zincke und O. Kegel: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phlorogluoin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Wie wir in unserer ersten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand gezeigt haben, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Phlorogluoin in Chloroformlösung als Endproduct eine Verbindung $C_6Cl_6O_3$, welche durch die Formel $\begin{matrix}CCl_2.CO.CCl_2\\ CO.CCl_2.CO\end{matrix}$ ausgedrückt werden muss; als Zwischenproduct konnten wir nur das Trichlorphlorogluoin, $\begin{matrix}CCl:C.OH.CCl\\ C.OH:CCl.C.OH\end{matrix}$, nachweisen, nicht aber die durch die folgenden Formeln ausgedrückten Ketochloride:

$$\begin{matrix}CCl_2.CO.CCl\\ C.OH:CCl.C.OH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CCl_2.CO.CCl_2\\ C.OH:CCl.CO\end{matrix},$$

deren Bildung bei dieser Reaction erwartet werden konnte.

Das Hexachlortriketon, $C_6Cl_6O_3$, welches von Zinnchlorür glatt zu Trichlorphlorogluoin, $C_6Cl_3(OH)_3$, reducirt wird, zeichnet sich dadurch aus, dass der in ihm enthaltene Hexylenring ausserordentlich leicht gesprengt wird, es genügt das Zusammenbringen mit Wasser, um eine Spaltung in CO_2, $CHCl_2.COOH$ und $CHCl_2.CO.CHCl_2$ herbeizuführen.

Unserer Meinung nach erfolgt diese Spaltung nicht auf einmal, sondern durch zwei Zwischenproducte hindurch, welche den folgenden Formeln entsprechen:

I. $CCl_2H.CO.CCl_2.CO.CCl_2.COOH$,
II. $CCl_2H.CO.CCl_2.CO.CCl_2H$;

es ist uns aber nicht gelungen, eines dieser intermediären Zersetzungsproducte isoliren oder auch nur nachweisen zu können.

Bei den fortgesetzten Versuchen sind wir, soweit es die Einwirkung des Wassers angeht, nicht glücklicher gewesen, obgleich dieses Mal jeder Ueberschuss von Wasser vermieden und nur mit feuchter Luft gearbeitet wurde; auch auf diese Weise ist es nicht gelungen, die Verbindung:

$$CHCl_2.CO.CCl_2.CO.CCl_2H,$$

ein Hexachloracetylaceton, zu erhalten, was insofern auffällig ist, als die isomere Verbindung $CCl_3.CO.CH_2.CO.CCl_3$ nach den Versuchen

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1467.

von Combes eine beständige Verbindung ist, welche erst durch Natronlauge zerlegt wird. Die Unbeständigkeit der obigen Verbindung, vorausgesetzt, dass sie wirklich als Zwischenproduct auftritt, muss also wohl auf das Vorhandensein von CCl_2 an Stelle von CH_2 zwischen den beiden Carbonylgruppen zurückgeführt werden.

Der Versuch selbst wurde in der Weise ausgeführt, dass eine grössere Menge des Hexachlortriketons in einem Schälchen neben Wasser unter eine Glocke gestellt wurde; dasselbe fing sehr bald an zu zerfliessen und nun wurde häufig umgerührt, wobei stets eine Menge von Kohlensäurebläschen auftraten. Das Fortschreiten der Zersetzung konnte sehr gut durch Reduction einer Probe mit Zinnchlorür verfolgt werden und wurde der Versuch unterbrochen, als noch eine bemerkbare Menge von unzersetztem Hexachlortriketon in dem Syrup, welcher sich allmählich gebildet hatte, enthalten war. Jetzt wurde im luftverdünnten Raume fractionirt, wobei sich sehr bald herausstellte, dass drei verschiedene, leicht trennbare Producte: Dichloressigsäure, Tetrachloraceton und unverändertes Hexachlortriketon vorlagen; das Resultat war also das gleiche, als wenn von vornherein eine grössere Menge von Wasser angewendet worden wäre.

Ein sehr günstiges Resultat wird dagegen erhalten, wenn man Wasser und Halogen — Chlor oder Brom — gleichzeitig einwirken lässt; hierbei wird nur Kohlensäure abgespalten und es entsteht nun thatsächlich ein Derivat des Acetylacetons, je nach dem angewandten Halogen, ein Octochlor- oder ein Hexachlordibromderivat:

$$CCl_3 . CO . CCl_2 . CO . CCl_3,$$
$$CCl_2Br . CO . CCl_2 . CO . CCl_2Br.$$

Die Reaction erklärt sich am besten, wenn man Wasser und Halogen als Halogenoxyl (ClOH oder BrOH) ansieht, die Einwirkung von Wasser und Chlor kann dann durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CO . CCl_2 . CO \\ CCl_2 . CO . CCl_3 \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CO . CCl_2 . COOH \\ CCl_2 . CO . CCl_3 \end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CO . CCl_2 . COOH \\ CCl_2 . CO . CCl_3 \end{matrix} + ClOH = \begin{matrix} CO . CCl_3 \\ CCl_2 . CO . CCl_3 \end{matrix} + OHCOOH.$$

Von Wasser werden die so erhaltenen Acetylacetonderivate in der Kälte oder bei gelinder Wärme nicht angegriffen und könnte dieses Verhalten gegen unsere Annahme sprechen, dass bei der Zersetzung des Hexachlortriketons mit Wasser zunächst ein Acetylacetonderivat sich bildet.

Wir glauben indessen, dass die Beständigkeit von der Löslichkeit abhängt, das hier erwähnte Octochlor- und Hexabromdichlor-

derivat sind in Wasser unlöslich und werden deshalb schwer angegriffen, löst man sie aber in etwas Essigsäure und setzt dann Wasser zu, so scheidet sich nur bei günstigen Bedingungen ein Theil der Substanz wieder ab, der grösste Theil, unter Umständen auch Alles, wird vom Wasser zersetzt.

Sehr beständig ist keiner der hier in Betracht kommenden Körper, was leicht verständlich erscheint, da das Acetylaceton selbst nach den Versuchen von Combes schon durch verdünnte Natronlauge in Aceton und Essigsäure zersetzt wird.

Die beiden von uns erhaltenen Derivate werden in höherer Temperatur durch Wasser zersetzt, ebenso durch kalten Alkohol, durch concentrirtes Alkali, durch Ammoniak und Anilin. Im Ganzen verlaufen diese Reactionen glatt, wenn auch nicht immer nach demselben Schema, so wird z. B. das Hexachlordibromacetylaceton durch Ammoniak in Dichlorbromacetamid, $CCl_2BrCONH_2$, übergeführt, so dass die Zersetzung durch die Gleichung:

$$CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br + 2NH_3 = CCl_2H_2 + 2CCl_2BrCONH_2$$

ausgedrückt werden muss; mit Wasser entsteht dagegen Tetrachlorbromaceton, Dichlorbrommethan und Kohlensäure:

$$CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br + H_2O = CCl_2Br.CO.CCl_2H + CCl_2BrH + CO_2.$$

Die als Zwischenproduct auftretende Dichlorbromessigsäure ist unter diesen Umständen nicht beständig.

Complicirt verläuft die Einwirkung des Anilins; in reinem Zustande konnten wir aus den Einwirkungsproducten nur das Dichloracetanilid, $C_6H_5NHC_2Cl_2HO$, abscheiden; neben diesem entsteht noch ein bromhaltiges Acetanilid, bromwasserstoffsaures Anilin und, wie es scheint, auch gebromtes Anilin.

Das Anilin hat also nicht allein spaltend, sondern auch gleichzeitig bromentziehend gewirkt; bei einer einfachen Spaltung hätten — entsprechend dem Verlauf der Ammoniakreaction — 2 Mol. Dichlorbromacetanilid oder ein Gemenge von 1 Mol. desselben mit 1 Mol. Dichloracetanilid entstehen müssen, die Menge des bromhaltigen Anilides ist aber gering.

Auch die in unserer ersten Mittheilung kurz erwähnten Versuche über die Einwirkung von Aethylalkohol auf das Hexachlortriketohexen haben wir wiederholt und zugleich Parallelversuche mit Methylalkohol angestellt. Merkwürdigerweise verläuft die Einwirkung dieses letzteren in anderer Weise wie die des Aethylalkohols, die entstehenden Verbindungen correspondiren nicht in ihrer Zusammensetzung und geben verschiedene Zersetzungsproducte. Bei beiden Alko-

holen verlaufen jedenfalls mehrere Reactionen neben einander; bei dem Methylalkohol glauben wir die Hauptreaction durch folgende Gleichung:

$$\begin{matrix} OC.CCl_2.CO \\ Cl_2C.CO.CCl_2 \end{matrix} + 2\,\begin{matrix} CH_3O \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3OOC.CCl_2.COOCH_3 \\ HCl_2C.CO.CCl_2H \end{matrix}$$

ausdrücken zu dürfen, d. h. das Hexachlortriketon zerfällt mit Methylalkohol in Dichlormalonsäure (es entsteht der Methyläther derselben) und Tetrachloraceton, ein Reactionsverlauf, welchen wir sonst nicht beobachtet haben. Gleichzeitig tritt noch Dichloressigsäureäther auf, sowie eine chlorreichere Verbindung, welche dem Dichlormalonsäuremethyläther hartnäckig anhaftet und die Reindarstellung desselben vereitelte. Den Beweis für das Vorhandensein dieses Aethers haben wir durch die Ueberführung desselben in Dichlormalonsäureamid, $CCl_2{<}\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}$, erbracht. Da diese Verbindung zur Zeit noch unbekannt war, so mussten wir sie, um Irrthümer auszuschliessen, zum Vergleich aus der Malonsäure darstellen, was auch gelungen ist.

Bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf das Hexachlortriketon entstehen keine nachweisbaren Mengen von Dichlormalonsäureäther, neben etwas Tetrachloraceton und Dichloressigäther bildet sich als Hauptproduct eine ätherartige Flüssigkeit, welche mit Ammoniak nur Dichloracetamid, mit Kali nur dichloressigsaures Kali liefert.

Die Zusammensetzung dieses Aethers entspricht nahezu der Formel C_2H_3ClO, er könnte also durch Addition von 3 Mol. Alkohol an 1 Mol. des Hexachlortriketons entstanden sein:

$$C_6Cl_6O_3 + 3C_2H_6O = C_{12}Cl_6H_{18}O_6;$$

Moleculargewichtsbestimmungen deuten aber auf einen Körper mit 6 At. Kohlenstoff hin, so dass es sich hier um eine Verbindung:

$$CHCl_2.CO.CCl_2.COOC_2H_5$$

handeln könnte. Die Einwirkung des Aethylalkohols würde dann durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} CO.CCl_2.CO \\ CCl_2.CO.CCl_2 \end{matrix} + 2C_2H_5OH = CCl_2HCOOC_2H_5 + CHCl_2.CO.CCl_2.COOC_2H_5$$

auszudrücken sein, der Aether aber noch 1 Mol. Alkohol addiren und in die Verbindung:

$$CHCl_2.C(OC_2H_5)(OH).CCl_2.COOC_2H_5$$

übergehen, welche unter Umständen wieder Alkohol abgeben könnte (vergl. den experimentellen Theil).

Dass ausser dieser Reaction noch eine andere stattfindet, beweist das Auftreten von Tetrachloraceton; am wahrscheinlichsten ist natürlich eine Spaltung wie bei der Einwirkung von Methylalkohol, doch ist, wie schon gesagt, der Nachweis von Dichlormalonsäureäther nicht gelungen.

In ganz anderer Weise verläuft die Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlortriketon, hierbei findet eine Spaltung des Moleküls in drei Essigsäurereste statt, man erhält einzig und allein Dichloracetamid, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl_2.CO.CCl_3 \\ CO.CCl_2.CO \end{matrix} + 3NH_3 = 3\begin{matrix} CCl_2H \\ CONH_2 \end{matrix}.$$

In ähnlicher Weise wirkt Anilin, die Reaction verläuft aber nicht so glatt; neben dem Hauptproduct, dem Dichloracetanilid, entsteht stets Monochloracetanilid.

Auch die Einwirkung von Alkali verläuft nicht ganz einfach, jedenfalls führt sie keine glatte Spaltung in 3 Mol. Dichloressigsäure herbei und ist es am wahrscheinlichsten, dass die Reaction ebenso verläuft wie die Einwirkung von Wasser, nur dass das Tetrachloraceton sich unter dem Einfluss des Alkalis weiter zersetzt.

Nachweisen konnten wir das Auftreten von Kohlensäure und Dichloressigsäure, auch machte sich deutlich ein Geruch nach gechlortem Methan bemerkbar, doch müssen noch andere Körper entstanden sein, da die Flüssigkeit auch einen sehr stechenden Geruch besass.

Endlich haben wir noch Phosphorpentachlorid auf das Triketon einwirken lassen, hierbei aber nicht die Verbindung C_6Cl_{12} erhalten, sondern Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, welches auch aus anderen Ketochloriden des Benzols auf dieselbe Weise dargestellt wurde.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, spaltet sich der 6gliedrige Ring des Hexachlortriketohexens je nach der einwirkenden Substanz in verschiedener Weise. Wasser spaltet ihn in drei ungleichmässige Stücke: es entsteht CO_2, $CHCl_2.COOH$ und $CHCl_2.CO.CHCl_2$, während, wenn Halogen zugegen ist, nur zwei Verbindungen: Kohlensäure und ein Acetylacetonderivat, auftreten.

Von Methylalkohol wird eine Spaltung in 2 Mol. mit 3 At. Kohlenstoff herbeigeführt: Dichlormalonsäure und Tetrachloraceton entstehen, während Aethylalkohol so zu wirken scheint, dass Moleküle mit 4 und mit 2 At. Kohlenstoff sich bilden. Eine Spaltung in drei ganz gleichartige Stücke führt endlich Ammoniak herbei, hier entsteht nur Dichloracetamid.

Experimenteller Theil.

1. Einwirkung von Brom und Wasser.

Hexachlordibromacetylaceton,

$CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br.$

Unsere ursprüngliche Absicht war, das Hexachlortriketon, $C_6Cl_6O_3$, durch Aufnahme von Br_2 in eine Verbindung $C_6Cl_6Br_2O_3$ überzuführen, deren Existenz auf Grund der von Benedikt bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Phloroglucin[1]) gemachten Beobachtungen nicht unmöglich schien. Die Untersuchung derselben konnte dann auch Licht auf die von Benedikt erhaltene, aber jedenfalls sehr schwer zugängliche Verbindung $C_6Br_8O_3$ werfen.

Es findet indessen in dem gewünschten Sinne keine Einwirkung statt; reines trockenes Brom wirkt auf das Hexachlortriketon auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht ein, das Triketon löst sich nur auf und bleibt, wenn das Brom im Vacuum in gelinder Wärme verdampft wird, völlig rein zurück. Lässt man Brom bei Gegenwart von Wasser einwirken, so macht sich sofort Entwicklung von Kohlensäure bemerkbar und man erhält nun eine Verbindung $C_5Cl_6Br_2O_2$, welche nichts anderes als ein Persubstitutionsproduct des Acetylacetons sein kann.

Bei vorsichtiger Ausführung verläuft die Reaction, welche, wenn von Zwischenproducten abgesehen wird, durch die Gleichung:

$$C_6Cl_6O_3 + 2Br_2 + 2H_2O = C_5Cl_6Br_2O_2 + CO_2 + 2HBr$$

ausgedrückt werden kann, recht glatt.

Man löst das Hexachlortriketon in der gleichen Menge Eisessig auf, fügt überschüssiges Brom — etwa die $1^1/_2$fache Menge — hinzu und verdünnt nun langsam unter stetigem Umschütteln mit der 50—60fachen Menge Eiswasser. Die Entwicklung von Kohlensäure tritt sofort ein und gleichzeitig scheidet sich eine körnig-krystallinische Masse aus, welche durch das überschüssige Brom gelb oder röthlich gefärbt ist. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird abfiltrirt, zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Sodalösung gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Zur vollständigen Reinigung destillirt man ein- oder zweimal im luftleeren Raume.

Das Hexachlordibromacetylaceton kocht unter einem Druck von 25—26 mm bei 200—201°, es erstarrt zu einer aus harten weissen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche bei 57—58° schmilzt; unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, zersetzt es sich unter Abgabe von Brom. In den meisten Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich,

[1]) Diese Berichte XXII, 1468.

kann aber aus Petroleumäther, sowie aus einem Gemisch von Salpetersäure und Essigeäure umkrystallisirt werden. Aus dem ersten Lösungsmittel erhält man es beim Verdunsten in dicken, farblosen Nadeln oder gut ausgebildeten grossen, prismatischen Krystallen, aus dem letzteren beim Erkalten in weissen Nadeln.

Die Analysen von Producten verschiedener Darstellung ergaben:

I. 0.2281 g lieferten 0.1089 g Kohlensäure und 0.0051 g Wasser.

II. 0.2864 g lieferten 0.1365 g Kohlensäure und 0.0052 g Wasser.

III. 0.1391 g lieferten 0.3716 g Halogensilber, welche im Chlorstrome 0.0264 g verloren.

IV. 0.1408 g lieferten 0.3758 g Halogensilber, welche im Chlorstrome 0.0272 g verloren.

V. 0.1226 g lieferten 0.3269 g Halogensilber, welche im Chlorstrome 0.0235 g verloren.

	Berechnet [1] für $C_5Cl_6Br_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	12.90	13.02	12.99	—	—	—	pCt.
H	0.00	0.25	0.20	—	—	—	»
Br	34.41	—	—	33.95	34.72	34.43	»
Cl	45.80	—	—	46.26	45.82	45.92	»

In der Kälte wird das Hexachlordibromacetylaceton von Wasser, verdünnter Soda und Aetznatronlösung nicht angegriffen, in höherer Temperatur wird es dagegen schon durch Wasser zersetzt; in Essigsäure ist es ohne Zersetzung löslich und kann durch Zusatz von Wasser theilweise zum Auskrystallisiren gebracht werden, der in Lösung bleibende Antheil zersetzt sich rasch. Sehr leicht wird es von Alkohol, Ammoniak, Anilin und concentrirtem Alkali zersetzt. Die hier eintretenden Zersetzungen verlaufen nicht gleichmässig, die Spaltung des Moleküls findet nicht immer an derselben Stelle statt. So führt Wasser z. B. die Bildung von Dichlorbromessigsäure resp. deren Zersetzungsproduct: Kohlensäure und Dichlorbrommethan neben Tetrachlorbromaceton herbei; ähnlich scheint Alkohol zu wirken, während bei Anwendung von Ammoniak nur Dichlorbromacetamid erhalten wird, und Alkali Dichloressigsäure neben Dichlorbromessigsäure entstehen lässt. Anilin führt zu schwer trennbaren Gemengen von Chlor- und Chlorbromacetaniliden. Alle diese Umsetzungen sprechen für die von uns angenommene Constitution der Verbindung; genauer untersucht haben wir die Einwirkung von Wasser, von Ammoniak, von Anilin und von Alkali.

[1]) Bei den Analysen sind die abgerundeten Atomgewichte benutzt, ebenso bei unseren früheren Arbeiten.

Einwirkung von Wasser. Tetrachlorbromaceton. Beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur erhält man neben Kohlensäure und Dichlorbrommethan ein Acetonderivat: Tetrachlorbromaceton. Die Reaction verläuft also zunächst nach der Gleichung:

$$CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br + H_2O = CCl_2BrCOOH + CCl_3Br.CO.CCl_2H.$$

Die entstehende Dichlorbromessigsäure bleibt aber unter den obwaltenden Bedingungen nicht bestehen, sondern zerfällt nach der Gleichung:

$$CCl_2BrCOOH = CCl_2BrH + CO_2$$

in Dichlorbrommethan und Kohlensäure.

Die Zersetzung wird am besten mit nicht zu grossen Mengen auf einmal vorgenommen; wir wandten je 5 g an und erhitzten mit der gleichen Menge Wasser 8 Stunden auf 150—160°. Die Röhren zeigen dann starken Druck, sie enthalten unter der wässerigen Schicht ein stark lichtbrechendes Oel, Gemisch von Tetrachlorbromaceton und Dichlorbrommethan, welches durch fractionirte Destillation im Vacuum in seine Bestandtheile zerlegt werden kann.

Das Tetrachlorbromaceton, $CCl_2Br.CO.CCl_2H$, bildet ein farbloses, lichtbrechendes Oel von stechendem Geruch, in Wasser nur wenig löslich; es siedet unter 30 mm Druck bei 112—114°, das specifische Gewicht ist 1.9582 bei 15°; mit Wasser konnte kein festes Hydrat erhalten werden.

I. 0.2903 g lieferten 0.1359 g Kohlensäure und 0.0141 g Wasser.
II. 0.2426 g lieferten 0.1167 g Kohlensäure und 0.0110 g Wasser.
III. 0.1620 g lieferten 0.4534 g Halogensilber, welches beim Glühen im Chlorstrome 0.0263 g an Gewicht verlor.
IV. 0.2033 g lieferten 0.5682 g Halogensilber, welches mit Chlor behandelt 0.0333 g an Gewicht verlor.

Ber. für C_3Cl_4BrH		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	13.10	12.77	13.12	—	—	pCt.
H	0.36	0.54	0.50	—	—	»
Br	29.10	—	—	29.01	29.43	»
Cl	51.64	—	—	52.33	52.03	»

In seinem chemischen Verhalten gleicht es dem Pentachloraceton, welches ebenfalls flüssig ist, aber mit Wasser ein bei 15 bis 17° schmelzendes Hydrat bildet.

Das neben dem Tetrachlorbromaceton entstehende Dichlorbrommethan, CCl_2BrH, kann aus dem Vorlauf leicht durch fractionirte Destillation gewonnen werden: wir erhielten es als ein farbloses, bei 89° siedendes Oel von bekanntem Chloroformgeruch, während der Siedepunkt zu 91—92° angegeben wird.

0.1586 g lieferten 0.4578 g Halogensilber, welches im Chlorstrome erhitzt 0.0430 g an Gewicht verlor.

Ber. für CCl_2BrH		Gefunden
Br	48.78	48.70 pCt.
Cl	43.30	43.10 »

Einwirkung von Ammoniak. Das Hexachlordibromacetylaceton wird von Ammoniak sehr leicht zersetzt, wir bekamen als einziges Product Dichlorbromacetamid, das erwartete Dichloracetamid war nicht nachzuweisen. Demnach muss die Zersetzung durch die Gleichung:

$$CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br + 2NH_3 = 2CCl_2BrCONH_2 + CCl_2H_2$$

ausgedrückt werden, und findet die Spaltung des Moleküls wohl gleichzeitig an zwei Stellen statt, da sonst Dichloracetamid sich hätte bilden müssen. Die Zersetzung kann durch einfaches Lösen in alkoholischem Ammoniak oder noch besser durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung des Acetylacetonderivats in Benzol erreicht werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird das Dichlorbromacetamid gereinigt; wir erhielten es auf diese Weise je nach der Concentration der Lösung in grösseren quadratischen Tafeln oder dicken weissen Nadeln, welche bei 139° schmolzen. Denselben Schmelzpunkt giebt auch Neumeister an.

I. 0.2510 g lieferten 0.1030 g Kohlensäure und 0.0347 g Wasser.

II. 0.1781 g lieferten 0.4070 g Halogensilber, welches im Chlorstrome erhitzt 0.0374 g an Gewicht verlor.

III. 0.1865 g lieferten 0.4291 g Halogensilber, welches, ebenso behandelt, 0.0403 g verlor.

Ber. für $C_3Cl_2BrONH_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	11.60	11.74	—	—	pCt.
H	0.97	1.54	—	—	»
Br	38.65	—	37.73	38.85	»
Cl	34.30	—	34.60	34.34	»

Einwirkung von Anilin. Dieselbe ist schon ausreichend in der Einleitung besprochen worden, so dass hier die Angabe einiger experimenteller Daten genügt. Einen einfachen Verlauf der Reaction haben wir nicht erreichen können, obgleich unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet wurde. Am besten löst man das Hexachlordibromacetylaceton in Benzol und setzt überschüssiges Anilin zu. Die Lösung bleibt dann einige Zeit stehen: sie setzt einen krystallinischen Körper ab, welcher im Wesentlichen aus bromwasserstoffsaurem Anilin und Bromanilin besteht, derselbe wird abfiltrirt und das Benzol verdunsten gelassen, wobei sich stets ein intensiver Isonitrilgeruch bemerkbar

macht. Das Ausgeschiedene wird wiederholt aus heissem Benzin umkrystallisirt, wodurch farblose, bei 119° schmelzende Nadeln erhalten werden, welche sich durch Eigenschaften und eine Halogenbestimmung als Dichloracetanilid zu erkennen geben.

0.1670 g lieferten 0.2303 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_5NHCCl_2HO$	Gefunden
Cl 34.80	34.12 pCt.

Eine niedriger schmelzende Krystallisation, dem Aussehen nach ein Gemenge, enthielt 30.58 pCt. Chlor und 11.27 pCt. Brom, dieselbe enthält demnach neben viel des Dichloracetanilids nur wenig des Dichlorbromderivats.

Einwirkung von Alkali. Dieselbe verläuft in anderer Weise wie die des Ammoniaks; man erhält augenscheinlich ein Gemenge von Dichlor- und Dichlorbromessigsäure; gleichzeitig macht sich ein intensiver Geruch nach Chloroform bemerkbar und scheidet sich in geringer Menge ein weisser amorpher, die Augen zu Thränen reizender Körper aus. Die Natur dieses letzteren konnten wir nicht feststellen, er entsteht nur in geringer Menge. Die Hauptreaction lässt sich jedenfalls durch die Gleichung:

$$CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br + 2KOH = CCl_2BrH + CCl_2HCOOK + CCl_2BrCOOK$$

ausdrücken und muss man wohl annehmen, dass zunächst Spaltung in $CCl_2Br-CO-CCl_2H$ und $CCl_2BrCOOH$ erfolgt, und dann ersteres sich weiter in CCl_2BrH und CCl_2HCOOH zersetzt.

Die Säuren haben wir nicht trennen können, dürfen aber auf das Vorhandensein derselben aus den Eigenschaften und der Zusammensetzung eines Kalksalzes schliessen. Wir haben das Hexachlordibromacetylaceton in concentrirte Kalilauge (30 pCt.) eingetragen, worin es sich ziemlich rasch löst, die verdünnte Lösung wurde filtrirt, mit Aether ausgezogen, dann mit Schwefelsäure angesäuert und nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die Säuren nach dem Verdunsten mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, zur Trockene eingedampft und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Wir hofften so den gut krystallisirenden dichloressigsauren Kalk rein erhalten zu können, was aber nicht gelang.

Das aus der stark eingeengten Lösung sich abscheidende Kalksalz zeigte ganz andere Löslichkeitsverhältnisse als der dichloressigsaure Kalk; es konnte auch nicht dichlorbromessigsaurer Kalk sein, da dieses Salz nach Neumeister [1]) nicht krystallisirbar ist.

[1]) Diese Berichte XV, 602.

Einmal abgeschieden, löste sich unser Salz nur langsam wieder in Alkohol auf und so konnten wir es durch Ausziehen mit kleinen Mengen von Alkohol leicht reinigen. Es bildete dann weisse, wenig charakteristische kleine Nadeln und Krusten, welche sich sehr leicht in Wasser lösten; es war bromhaltig und ergab 11.11 pCt. Calcium (0.2959 g lieferten 0.1118 g $CaSO_4$), während sich für ein Doppelsalz: $\begin{matrix} CCl_3HCOO \\ CCl_2BrCOO \end{matrix}>Ca$ 11.02 pCt. Calcium berechnen.

2. *Einwirkung von Chlor und Wasser.*

Octochloracetylaceton, $CCl_3.CO.CCl_2.CO.CCl_3$.

Die Einwirkung von Chlor und Wasser auf das Hexachlortriketo-*R*-hexylen verläuft nicht so glatt wie die von Brom und Wasser; ein Theil des Triketons wird stets vom Wasser in der früher beschriebenen Weise zerlegt und geht für die Reaction verloren. Löst man das Triketon in Eisessig, sättigt mit Chlor und setzt nun Chlorwasser hinzu, so erhält man nur eine geringe Ausbeute; dadurch, dass man gleichzeitig Chlor einleitet, lässt sich dieselbe etwas steigern, doch sind die Resultate noch immer unbefriedigend, bei Anwendung von Chlorhydrat fallen sie dagegen gut aus, man erhält bis zu 50 oder 60 pCt. der berechneten Ausbeute.

Das Hexachlortriketon wird in dem gleichen Gewicht vorher mit Chlor gesättigter Essigsäure gelöst und nun unter guter Abkühlung Chlorhydrat, welches man durch Abpressen möglichst vom Wasser befreit hat, in kleinen Quantitäten zugesetzt, die Zersetzung beginnt sofort, das Chlor verschwindet rasch, während sich viel Kohlensäure entwickelt; man fährt mit dem Zusetzen des Chlorhydrats fort, bis die Flüssigkeit reichlich freies Chlor enthält und die Entwicklung von Kohlensäure nachlässt, verdünnt mit Eiswasser und filtrirt das in feinen weissen Nadeln ausgeschiedene Octochloracetylaceton ab; nach dem Trocknen über Schwefelsäure wird es durch Destillation im luftleeren Raum gereinigt.

Das Octochloracetylaceton siedet unter 30 — 32 mm Druck bei 165 — 168°, beim Erkalten erstarrt es zu einer weissen strahligkrystallinischen Masse, welche bei 42 — 43° schmilzt. Es ist noch leichter löslich wie die oben beschriebene Chlorbromverbindung, lässt sich aber doch aus einem Gemisch von Eisessig und Salpetersäure, sowie aus Petroleumäther umkrystallisiren, aus letzterem Lösungsmittel erhält man es in dicken Nadeln oder Prismen.

I. 0.2216 g lieferten 0.1296 g Kohlensäure und 0.0087 g Wasser.

II. 0.1927 g lieferten 0.5882 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_5Cl_8O_2$	Gefunden I.	II.
C	15.96	15.95	— pCt.
H	0.00	0.44	— »
Cl	75.57	—	75.51 »

In seinem Verhalten gleicht das Octochlorderivat durchaus dem Hexachlordibromderivat; während es von kaltem Wasser und kalter Sodalösung nicht angegriffen wird, zersetzt es sich bei längerem Erhitzen mit Wasser vollständig, wobei jedenfalls Trichloressigsäure resp. deren Zersetzungsproducte und Pentachloraceton entstehen, auch von Alkohol, von Alkali und von Ammoniak wird es leicht zersetzt und jedenfalls genau in derselben Weise wie die Chlorbromverbindung. Untersucht haben wir nur die Einwirkung von Ammoniak.

Einwirkung von Ammoniak. Leitet man gasförmiges Ammoniak in eine Lösung der Octochlorverbindung in Benzol, so tritt sofort Zersetzung ein, es bildet sich Trichloracetamid; in gleicher Weise verläuft die Reaction, wenn man in alkoholischem Ammoniak löst.

$$CCl_3 . CO . CCl_2 . CO . CCl_3 + 2\,NH_3 = 2\,CCl_3CONH_2 + CCl_2H_2.$$

Das Trichloracetamid krystallisirte aus Wasser in dicken farblosen Nadeln oder tafelförmigen Krystallen, welche bei 141° schmolzen, während in der Literatur der Schmelzpunkt zu 135—136° angegeben wird. Wir haben deshalb Trichloracetamid aus Trichloressigsäure dargestellt, aber auch hier den Schmelzpunkt bei 141° gefunden. Die Reinheit des aus dem Acetylaceton dargestellten Präparates wurde durch eine Chlorbestimmung festgestellt.

0.1396 g lieferten 0.3698 g Chlorsilber.

	Ber. für CCl_3CONH_2	Gefunden
Cl	65.54	65.53 pCt.

Ausser den hier beschriebenen Perhalogenderivaten des Acetylacetons sind noch zwei andere Halogenderivate desselben durch die Versuche von Combes[1]) bekannt geworden: ein Hexachlor- und ein Hexabromderivat, welche der Formel $CX_3 . CO . CH_2 . CO . CX_3$ entsprechen; sie sind durch directe Einwirkung von Halogen auf Acetylaceton erhalten worden.

3. *Einwirkung von Ammoniak.*

Ammoniak wirkt sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung sehr heftig auf das Hexachlortriketo-*R*-hexylen ein, es entstehen braune humusartige Producte. Löst man aber das Triketon

[1]) Bull. Soc. chim. XLXVIII, 474. Diese Berichte XXI, 82.

in viel Benzol auf und leitet in die gut abgekühlte Lösung trocknes Ammoniak ein, so verläuft die Einwirkung sehr ruhig; als einziges Product erhielten wir Dichloracetamid und kann man die Reaction daher durch die Gleichung:

$$C_6Cl_6O_3 + 3NH_3 = 3C_2Cl_2HO.NH_2$$

ausdrücken.

Nebenproducte treten jedenfalls in erheblicher Menge nicht auf und könnte man demnach hier von einer glatten Spaltung des Phloroglucins in 3 Mol. Essigsäure reden. Ob dieselbe aber nach dem Schema:

$$\begin{array}{llllll} -CCl_2- & CO- & -CCl_2- & CO- & -CCl_2- & CO- \\ H & NH_2 & H & NH_2 & H & NH_2 \end{array}$$

verläuft oder ob Zwischenproducte entstehen, können wir mit Sicherheit nicht sagen, doch ist es wohl das Wahrscheinlichste, dass das Molekül des Hexachlortriketons direct in 3 Stücke zerfällt.

Das Dichloracetamid bleibt beim Verdunsten der Benzollösung als weisse blättrige Masse zurück und kann leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Wir erhielten es so in harten, säulenförmigen Krystallen, welche bei 98—99° schmolzen, während Pinner und Fuchs[1]), welche die Verbindung aus Chloralacetylcyanid darstellten, 98° angeben.

Die Analyse ergab:

I. 0.2249 g lieferten 0.1560 g Kohlensäure und 0.0545 g Wasser.

II. 0.1648 g lieferten 0.3691 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_2Cl_2HONH_2$	Gefunden I.	II.	
C	18.75	18.91	—	pCt.
H	2.34	2.65	—	»
Cl	55.47	—	55.41	»

4. Einwirkung von Anilin.

Der Hauptsache nach verläuft die Einwirkung von Anilin auf das Hexachlortriketo-*R*-hexylen in derselben Weise wie die des Ammoniaks d. h. das Molekül des Triketons zerfällt in drei Reste: $-CCl_2-CO-$, welche sich mit 3 Mol. Anilin zu Dichloracetanilid, $C_6H_5NHC_2Cl_2HO$ vereinigen.

Gleichzeitig vollzieht sich aber noch eine andere Reaction, denn neben dem Dichloracetanilid entsteht in bemerkenswerther Menge Monochloracetanilid, es muss also eine Reduction durch das Anilin stattgefunden haben. Aehnliche Beobachtungen sind von Fuchs

[1]) Diese Berichte X, 1062.

und Pinner[1]) bei der Einwirkung von Anilin auf Chloralacetylcyanid gemacht worden, neben dem Hauptproduct, dem Dichloracetanilid erhielten sie Monochloracetanilid, dessen Schmelzpunkt sie aber viel zu niedrig angeben.

Die Einwirkung des Anilins auf das Triketon ist eine sehr heftige, sie wird am besten dadurch gemässigt, dass man dasselbe in Eisessig löst, die Lösung in einer Kältemischung abkühlt und dann das Anilin (ebenso viel als Triketon) zufliessen lässt; die Mischung wird zunächst noch einige Zeit in der Kälte, hernach bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, worauf man sie in salzsäurehaltiges Wasser giesst; es scheidet sich ein rasch erstarrendes Oel ab. Zur Reinigung resp. zur Trennung der beiden Anilide eignet sich am besten Benzol; das in grösserer Menge entstehende Dichloracetanilid erhält man so sehr leicht rein, während das Monochloracetanilid schwer zu reinigen ist; nur sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren der leichter löslichen Antheile des Rohproductes aus Benzol und aus Eisessig, zuletzt aus Benzin führt zum Ziel.

Das Dichloracetanilid krystallisirte aus Benzol in derben farblosen Nadeln, welche bei 119° schmolzen, während Fuchs und Pinner 117—118° angeben.

I. 0.1902 g lieferten 0.3269 g Kohlensäure und 0.0615 g Wasser.

II. 0.3895 g lieferten 23.1 cbcm Stickstoff bei 18° und 749 mm Druck.

III. 0.1387 g lieferten 0.1952 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_8H_7Cl_2NO$	Gefunden I.	II.	III.	
C	47.06	46.87	—	—	pCt.
H	3.43	3.59	—	—	»
N	6.86	—	6.75	—	»
Cl	34.80	—	—	34.81	»

Das Monochloracetanilid krystallisirte aus heissem Benzin in feinen weissen Nadeln, ebenso aus heissem Wasser, worin es schwer löslich ist; es sublimirte leicht ohne Zersetzung und schmolz bei 134°.

0.1103 g lieferten 0.0954 g Chlorsilber.

Ber. für C_8H_8ClNO		Gefunden
Cl	20.94	21.4 pCt.

Der Sicherheit wegen haben wir zum Vergleich aus Chloressigsäure und Anilin das Chloracetanilid dargestellt und völlige Uebereinstimmung constatiren können.

---

[1]) Diese Berichte X, 1066.

Charakteristisch für das Dichloracetanilid ist, dass beim Auflösen desselben in Natronlauge ein intensiver Geruch nach Isonitril auftritt[1]), während die Monochlorverbindung unter denselben Bedingungen nur Anilin erkennen lässt.

5. Einwirkung von Methylalkohol.

Die Einwirkung von Methylalkohol verdient besonders Interesse, weil sie eine Spaltung des Hexachlortriketohexylens im Sinne der folgenden Formel herbeiführt: $\frac{CCl_2.CO.CCl_2}{CO.CCl_2.CO}$; es entsteht der Methyläther der Dichlormalonsäure und symmetrisches Tetrachloraceton. Letztere Verbindung ist leicht rein zu erhalten, während dieses bei dem Aether nicht der Fall war, doch konnten wir das bis jetzt noch nicht bekannte Dichlormalonsäureamid in reinem Zustand darstellen.

Wir haben in der Hoffnung, den Aether doch noch rein erhalten zu können, die Versuche mehrfach variirt und unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet, das Resultat war aber im Wesentlichen dasselbe, so wurde z. B. die Einwirkung einmal ganz in der Kälte vollzogen, nun mit Wasser verdünnt, der abgeschiedene Aether getrocknet und destillirt, ein anderes Mal wurde nicht mit Wasser ausgefällt, sondern direct im luftverdünnten Raum fractionirt, endlich wurde auch einige Zeit am umgekehrten Kühler gekocht und dann erst fractionirt.

Die Einwirkung verläuft sehr ruhig und ohne dass bemerkbare Mengen von Kohlensäure frei werden; wir wandten gleiche Theile von Methylalkohol und Hexachlortriketon an und trugen letzteres in grossen Stücken auf einmal in den mit Eis gekühlten Alkohol ein; nach erfolgter Auflösung, welche durch zeitweiliges Schütteln beschleunigt wird, lässt man noch 10—12 Stunden stehen, destillirt dann den überschüssigen Methylalkohol ab und schüttelt zur Entfernung des Tetrachloracetons den Rückstand mehrere Mal gut mit Wasser durch, trocknet das Oel mit Chlorcalcium und fractionirt, am besten erst im luftverdünnten Raum, dann unter gewöhnlichem Druck. Man erhält hierbei neben kleinen Mengen von Dichloressigsäuremethyläther eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, welche bei 20 mm Druck bei 110—120° siedet, bei gewöhnlichem Druck kocht sie bei 214—216°.

Die Analysen sind mit Substanz von verschiedener Darstellung ausgeführt worden, I. und III. mit Aether, welcher ohne Anwendung von Wärme dargestellt wurde, II. und IV. mit einem nach der oben angegebenen Methode bereiteten.

---

[1]) Fuchs und Pinner erwähnen dieses Verhalten auch.

I. 0.2422 g lieferten 0.2545 g Kohlensäure und 0.0588 g Wasser.
II. 0.3065 g lieferten 0.3185 g Kohlensäure und 0.0763 g Wasser.
III. 0.1286 g lieferten 0.1945 g Chlorsilber.
IV. 0.1622 g lieferten 0.2601 g Chlorsilber.

	I.	II.	III.	IV.	
C	28.66	28.34	—	—	pCt.
H	2.69	2.77	—	—	»
Cl	—	—	39.9	39.67	»

Eine irgend wahrscheinliche Formel lässt sich daraus nicht berechnen, für dichlormalonsaures Methyl ist zu wenig Kohlenstoff und zuviel Chlor gefunden (ber. 29.85 C, 2.98 H, 35.32 Cl); mit Ammoniak giebt nun aber der Aether das Amid der Dichlormalonsäure neben kleinen Mengen von Dichloracetamid, woraus jedenfalls folgt, dass er zum grössten Theil aus dem Methyläther jener Säure besteht, dem eine kleine Menge einer chlorreicheren Verbindung beigemengt ist, welche beim Behandeln mit Ammoniak in Dichloracetamid übergeht. Am wahrscheinlichsten ist wohl das Vorhandensein eines Aethers, welcher der unten erwähnten Aethylverbindung entspricht, ein solcher enthält 25.17 C, 49.65 Cl und 2.79 H und kann mit Ammoniak nur Dichloracetamid geben.

Dichlormalonsäure-Amid, $CCl_2<^{CONH_2}_{CONH_2}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man den oben erwähnten Methyläther mit etwa dem doppelten Volum 25 pCt. Ammoniak zusammen; die Einwirkung geht rasch vor sich, das Amid scheidet sich körnig krystallinisch ab, während Dichloracetamid in Lösung bleibt. Eine besondere Reinigung des Methyläthers ist hierfür nicht einmal nöthig, man kann dazu den rohen, nur mit Wasser behandelten Aether verwenden. Bei einem solchen Versuch wurden aus 20 g Hexachlortriketohexylen 13—14 g des Aethers erhalten, während gleichzeitig 7.5 g Tetrachloracetonhydrat aus dem Wasser, womit der Aether behandelt worden war, ausgeschüttelt werden konnten; der Aether lieferte dann mit Ammoniak behandelt, 5 g Dichlormalonsäureamid und 3.5 g Dichloracetamid.

Die Reinigung des Dichlormalonsäureamids kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder heissem Alkohol geschehen. Es krystallisirt in rechtwinkeligen Tafeln, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen, sie gleichen in der Form den bekannten Schwerspathkrystallen, häufig vereinigen sie sich zu langen, breiten, dicken Blättern oder Nadeln; der Schmelzpunkt liegt bei 203°; in Aether, Benzol und Benzin ist die Verbindung nur wenig löslich.

I. 0.2728 g lieferten 0.2162 g Kohlensäure und 0.0582 g Wasser.
II. 0.2523 g lieferten 0.1995 g Kohlensäure und 0.0559 g Wasser.
III. 0.2069 g lieferten 28.7 cbm Stickstoff bei 743 mm und 11°.
IV. 0.1329 g lieferten 0.2214 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_3Cl_2O_2N_2H_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	21.05	21.61	21.56	—	—	pCt.
H	2.34	2.37	2.46	—	—	»
N	16.38	—	—	16.16	—	»
Cl	41.52	—	—	—	41.20	»

Die Analyse[1]) stimmt ausreichend für das vorausgesetzte Amid, ebenso die beobachteten Eigenschaften, so dass wir auch dann die Verbindung für Dichlormalonsäureamid hätten ansprechen dürfen, wenn ihre Darstellung aus Malonsäure nicht gelungen wäre. Dieselbe bietet aber gar keine Schwierigkeiten, man verwandelt Malonsäureäther in Malonylamid und behandelt das letztere in concentrirter wässeriger Lösung mit Chlor. Zu beachten ist, dass man nicht in der Wärme einleiten und keinen grösseren Ueberschuss von Chlor anwenden darf. Man arbeitet am sichersten mit einer abgewogenen Menge von Braunstein — 1½ mal soviel als die Theorie verlangt — und leitet das Chlor recht langsam ein; beim Stehen der Flüssigkeit krystallisirt dann in reichlicher Menge das Dichlormalonsäureamid aus.

Bei einem Vergleich dieses Präparats mit dem aus dem Phloroglucinderivat erhaltenen konnten wir keine Verschiedenheit auffinden; eine Chlorbestimmung zeigte die Reinheit (gefunden 41.22 Cl, berechnet 41.52 Cl).

Von diesem Amid ausgehend dürfte auch wohl die Dichlormalonsäure zugänglich sein, doch haben wir nach dieser Richtung keine Versuche angestellt.

6. *Einwirkung von Aethylalkohol.*

Die Einwirkung von Aethylalkohol auf Hexachlortriketon haben wir schon früher erwähnt und tragen an dieser Stelle nur einiges nach. Aeusserlich verläuft die Einwirkung wie beim Methylalkohol, aber es entsteht viel weniger Tetrachloraceton, welches ebenfalls durch Wasser aus dem Rohproduct entfernt wird.

---

[1]) Die Verbrennungen sind mit vorgelegter Kupferspirale ausgeführt; bei Anwendung einer Silberspirale wurde stets Untersalpetrigsäure beobachtet und die Kohlenstoffbestimmung fiel zu hoch aus; bei anderen Amiden genügte dagegen die Silberspirale.

Die Trennung des Dichloressigäthers von der zweiten Verbindung ist dann leicht, diese kochte unter 19—20 mm Druck bei 133—134°, bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung bei 239°.

Die Analyse derselben ergab:

	I.	II.	III.	IV.	
C	30.33	29.92	—	—	pCt.
H	3.37	3.21	—	—	»
Cl	—	—	45.42	46.15	»

I. und III. ist im Vacuum destillirt, II. und IV. bei gewöhnlichem Druck.

Diese Zahlen kommen der empirischen Formel C_2H_3ClO am nächsten, welche 30.56 pCt. Kohlenstoff, 3.80 pCt. Wasserstoff und 45.22 pCt. Chlor verlangt. Darnach schien uns ein Additionsproduct von $C_6Cl_6O_3$ mit 3 Mol. Alkohol, welches dreimal die Gruppe $C{<}^{OH}_{OC_2H_5}$ enthielt, vorzuliegen, aber die Moleculargewichtsbestimmungen ergeben für einen solchen Körper viel zu niedrige Werthe. Zuerst versuchten wir die Bestimmung nach Hofmann auszuführen, doch trat merkwürdiger Weise im Anilindampf Zersetzung ein, und benutzten wir daher die Methode von Raoult:

	Substanz	Eisessig	Depression	Molecular-gewicht
I.	0.8562 g	29.988 g	0.433°	266
II.	1.4277 g		0.712°	250
III.	2.0489 g		1.000°	268
IV.	2.6545 g		1.289°	266
V.	3.7190 g		1.771°	275

Diese Ziffern stimmen gut mit der Formel $CHCl_2 . CO . CCl_2 . COOC_2H_5$ überein, welche aber ganz andere analytische Resultate verlangt; denkt man sich aber in derselben Weise wie oben ein Mol. Alkohol addirt, so kommt man wieder zu der Formel C_2H_3ClO.

Wir halten es in der That für möglich, dass eine allerdings noch nicht ganz reine Verbindung: $CHCl_2 . C(HO)(OC_2H_5) . CCl_2 . COOC_2H_5$ hier vorliegt, und dass bei den Bestimmungen nach Raoult eine Abspaltung von Alkohol erfolgt ist. Das chemische Verhalten steht jedenfalls mit der obigen Formel im Einklang; mit Kali erhält man, wie schon früher angegeben, Dichloressigsäure, mit Ammoniak, wovon wir uns jetzt überzeugt haben, nur Dichloracetamid, mit Anilin Dichloracetanilid.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht eine chlorreichere Verbindung, welche wir aber nicht völlig reinigen konnten; es wurde im Vacuum destillirt und mit verschiedenen Fractionen Chlorbestimmungen ausgeführt: die bei 126—138° siedende Fraction (30 mm Druck) enthielt 23.78 pCt. Kohlenstoff, 2.08 pCt. Wasserstoff und 58.85 pCt. Chlor, die höher siedende (138 bis 150°) 51.44 pCt. Chlor, während sich für $CHCl_2.CCl_2.CCl_2.COOC_2H_5$ 22.29 pCt. Kohlenstoff, 1.85 pCt. Wasserstoff und 65.9 pCt. Chlor berechnen. Diese chlorreichen Aether werden durch Anilin und durch Ammoniak nicht mehr gespalten.

Grosse Bedeutung können wir all diesen Versuchen mit der Aethylverbindung natürlich nicht beilegen; die obige Formel für dieselbe muss mit Vorbehalt gegeben werden.

Berichtigung:

Jahrg. XXIII, No. 1, S. 9, Z. 4 v. u. lies: »Walbaum« statt »Kahlbaum«.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Februar 1890, 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 10. Februar 1890.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ritsert, Eduard, Berlin;
Papendieck, August, } München;
Senfter, Ludwig, }
Groll, Dr. Alexander, } Höchst a. M.;
Merling, Dr. Georg, }
Komoll, Emil, Berlin;
Claus, Carl, Jena;
Krüger, Dr. Richard, } Leipzig;
Welzel, H., }
Eschweiler, Dr. W., Hannover;
Altmann, Paul, Berlin;
Sundeck, Prof. Dr. E., } Helsingfors;
Kompa, Gustav, }
Prins, Carl, Ingenieur, } Leipzig;
Stobbe, Dr. Johann, }
Waldbauer, Dr. Julius, Griesheim a. M.;
Kay, Pereg,
Winder, Goodlatte,
Trechsler, Heinrich,
Vlauber, Alfred, } Zürich;
Paschkowetzki, Salomon,
Nebelthau, Friedrich,
Oppelt, Otto, Chemnitz (Sachsen);
Marshall, F. Rhymer, D. Sc., Edinburg;

Walbaum, Dr. H., Hesse, A., Ahrens, C., Reinhardt, G., } Göttingen;
Garvett, J. C., Liverpool;
Dekhuyeen, Dr. M. C., Leiden (Holland);
Kesselkaul, Ludwig, Aachen;
Toussaint, Robert, Strasburg i. E.;
Haber, F., Manoukian, W., } Berlin;
Berlé, Bernhard,
Fritsch, Martin,
Jenisch, Karl,
Reimann, Albert,
Seeberger, Ludwig,
Dessauer, Hans,
Strobach, Carl,
Young, Georg,
Fraas, Richard,
Richard, Bernhard,
Jungmann, Emil,
Henle, Benedikt,
Ohler, Ludwig,
Steinitz, Jos.,
Schwarz, Carl,
Gernsheim, Alfred,
Willmer, Wilhelm,
Leban, Giuseppe,
Tambosi, Carlo, } München;
Ganoff, Chr., Swäshnikoff, Peter, } Zürich;
Clemm, August, Berlin;
Duden, Paul, Geuther, Theodor, } Jena;
Kiby, Wilhelm,
Schestopal, Dr. Const.,
Brief, Adolf M.,
Umansky, Mojsy,
Schweitzer, Rudolf, } Karlsruhe;
Schreiber, Rudolf, Abegg, Richard, } Berlin;
Mintz, N., Kernbaum, A., } Riga;
Colefax, Arthur, Strassburg i. E.;

Abeks, Arnold,
Hoffmann, Edouard,
Bickes, Theodor,
Meyenburg, Fr. von, } Heidelberg;

Helmig, Clemens,
Butter, Fritz,
Klein, Otto,
Krömer, Hermann,
Passon, Max, } Breslau;

Schiff, Felix, Wien;

Edeleano, Dr. L., Bukarest;

Easterfield, Thomas H.,
Enoch, Karl,
Thieme, Bruno, } Würzburg;

Grusow, N.,
Georgijewitz, A., } Krasnoufimsk (Gouv. Permj).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Sutherland, D. A., F. J. C., F. C. S., 42 Lowther Street, Whitehaven, Engl. (durch A. W. Hofmann und R. Hellon);

Kleeberg, Felix, New Haven, Conn., U. S. A.
Clapp, R. R., 153 High St., Pawtuckel, R. J., U. S. A.
Wheeler, H. L., 1812 Prairie Ave., Chicago, Ill., U. S. A. } (durch H. L. Wels und W. J. Comstock);

Ewan, Thomas, Arcisstr. 1, München (durch H. Cornelius und A. W. Bischop);

Bánsa, Conrad, Schlachtgasse 1, Berlin NW. (durch K. Klüss und W. Schmitz-Dumont);

Schrader, Dr. Ludwig, Adr.: Dr. O. Emmerling, Unna, Westfalen (durch O. Emmerling und F. Tiemann);

Dieckhoff, August,
Gimborn, August von, } chem.-techn. Labor., Aachen (durch C. Stahlschmidt und P. Wegerhoff);

Loesner, Hans, Pragerstrasse 43 III, Dresden (durch W. Hempel und R. Schmitt);

Neuberg, Oskar, Anlage 31, Heidelberg (durch K. Auwers und L. Gattermann);

Ludwig, Dr. Robert, Florisdorf bei Wien (durch F. Tiemann und J. Biedermann);

Soltmann, Rudolf, Briennerstr. 10/o r., München (durch Th. Koenig und E. Wein);

Timofejew, Wladimir, Brüderstrasse 34, Leipzig (durch W. Ostwald und J. Wagner);

Spanutius, F. W., Ph. B., chemical Laboratory Box 1972, Jowa City, Jowa (durch L. W. Andrews und T. P Venable);

Goldbeck, Otto, Gartenstr. 144 II, Berlin (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Browne, A. L.,
Muñoz, L. E.,
Jones, H. C.,
Burrough, Horace, Jr.,
Coates, Charles E.,
Metcalf, W. V.,
} Johns Hopkins University, Baltimore, Md., U. S. A. } (durch I. Remsen und E. Renouf);

Marshall, Dr. Hugh, Chemistry Departement of the University,
Ford, John S., 11 Abbotsford Park,
} Edinburgh (durch L. Dobbin und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

425. Becker, George F. Geology of the quicksilver deposits of the Pacific slope. With an atlas. Washington 1888. (Monographs of the United States geological survey, Vol. XIII.)

426. Newberry, John S. Fossil fishes and fossil plants of the triassic rocks of the New Jersey and the Connecticut valley. Washington 1888. (Monographs of the United States geological survey, Vol. XIV.)

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

40. Heinrich Goldschmidt und Aloys Meissler: Versuche zur Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen.

[Mitgetheilt von Ersterem.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

1. Theoretisches.

Verbindungen, die scheinbar im Sinne zweier verschiedener Constitutionsformeln reagiren, werden nach dem Vorgang von Laar[1]) als tautomer bezeichnet. Will man nicht mit Laar annehmen, dass in derartigen Körpern die Atome zwischen zwei Gleichgewichtslagen hin- und herschwingen, so dass von einer Constitutionsformel im gewöhnlichen Sinne des Wortes überhaupt nicht die Rede sein kann, so darf man nur eine der beiden Formeln, die aus den Reactionen der betreffenden Substanz gefolgert werden können, als die richtige ansehen. Die andere kommt nicht der Verbindung an sich zu, sondern bei den Reactionen, aus denen sie abgeleitet wurde, ist irgend eine Umlagerung eingetreten.

Um die Constitution solcher Verbindungen, die man heute als tautomer bezeichnet, festzustellen, ging man gewöhnlich in der Weise vor, dass man jenes Wasserstoffatom, dessen Ort unbestimmt war, durch irgend ein Radical zu ersetzen suchte. Eine der am häufigsten angewandten Methoden besteht darin, dass man die betreffende Substanz mit Alkali und einem Halogenalkyl behandelt. Dass aber auf diesem Wege keine brauchbaren Resultate erzielt werden, ist längst bekannt. So hat z. B. Friedländer gefunden, dass das Carbostyril, auf diese Weise behandelt, zwei isomere Alkylcarbostyrile der Formeln $C_9H_6(OR)N$ und $C_9H_6O(NR)$ liefert[2]), also eine Entscheidung zwischen der Lactam- und Lactimformel auf diesem Wege nicht getroffen werden kann. Das Thiacetanilid, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel $C_6H_5.CS.NH_2$ zukommt, giebt, auf diese Weise behandelt, Alkylderivate der Formel $C_6H_5.C(SR):NH$[3]), so dass man für diese Verbindung die Constitutionsformel $C_6H_5C(SH):NH$

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 652.

[2]) Friedländer und Weinberg, diese Berichte XVIII, 1528; Friedländer und Müller, diese Berichte XX, 2009.

[3]) Wallach, diese Berichte XII, 1590.

annehmen müsste. Zahlreiche andere Beispiele für die Unbrauchbarkeit dieser Methode liessen sich noch anführen, und es ist nur zu verwundern, dass so viele Misserfolge bis jetzt noch nicht im Stande waren, von diesem mit grösster Wahrscheinlichkeit zu Irrthümern führenden Wege abzuschrecken.

Eine andere Methode, die Constitution einer tautomeren Verbindung zu erkennen, besteht darin, das Silbersalz derselben darzustellen und darauf ein Halogenalkyl einwirken zu lassen. Auf diese Weise soll zunächst das unbestimmte Wasserstoffatom durch Silber ersetzt werden, das Silber sodann durch den Alkylrest.

Diesen Weg schlugen von Baeyer und Oeconomides[1]) ein, die Constitution des Isatins festzustellen, Friedländer und Ostermayer[2]), um über das Carbostyril in's Klare zu kommen. Das Auftreten isomerer Alkylverbindungen ist bei den eben angeführten Beispielen nicht beobachtet worden. Indessen gewährt auch diese Methode durchaus keine Sicherheit. Es ist nämlich durchaus nicht unanfechtbar, dass das Silberatom im Silbersalz stets dieselbe Stelle einnimmt, wie das Wasserstoffatom in der ursprünglichen Verbindung. Schon, dass das Silbersalz gewöhnlich aus einer alkalischen Lösung, in der Umlagerungen so leicht vorkommen können, gefällt wird, spricht gegen die Methode. Den directen Beweis aber, dass sie nicht zuverlässig ist, hat Liebermann in seinen Untersuchungen über die Thiurethane erbracht[3]). Dieser Forscher hat gezeigt, dass das Silbersalz des Phenylthiurethans, welchem man die Formel $C_6H_5.NH.CS.OC_2H_5$ zuschreibt, mit Jodmethyl behandelt eine Verbindung $C_6H_5.N:C<^{SCH_3}_{OC_2H_5}$ liefert, als wäre das Thiuretan nach der Formel $C_6H_5.N:C<^{SH}_{OC_2H_5}$ zusammengesetzt. Für das Silbersalz selbst hat er mit grosser Sicherheit nachgewiesen, dass ihm nicht die Formel $C_6H_5.NAg.CSOC_2H_5$, sondern die Formel $C_6H_5.N:C<^{SAg}_{OC_2H_5}$ zukommt. Das Silberatom ist demnach nicht an den Stickstoff, an dem sich der Wasserstoff befand, sondern an den Schwefel getreten. Aehnliche Umlagerungen sind natürlich bei der Bildung anderer Silbersalze nicht ausgeschlossen.

Man hat auch versucht, das Wasserstoffatom unbestimmter Lage durch Säurereste, Acetyl, Benzoyl u. s. w., zu fixiren. Diese Methode scheint mir noch immer sicherer zu sein, als die der Alkylirung. Indessen lassen sich auch hier Einwände erheben. So erklärt von Baeyer[4])

---

[1]) Diese Berichte XV, 2093.
[2]) Diese Berichte XV, 333.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 207, 121.
[4]) Diese Berichte XV, 2100.

das Ergebniss der Acetylirung des Isatins, hierbei entsteht das sog. Acetylpseudoisatin $C_6H_4\begin{<}{CO}{N.C_2H_3O}{>}CO$, als nicht zulässig für die Constitutionsbestimmung dieses Körpers. Er ertheilt vielmehr aus anderen Gründen dem Isatin die Formel $C_6H_4\begin{<}{CO}{N}{>}COH$ und nimmt an, bei der Acetylirung sei in der Art Umlagerung eingetreten, dass sich zuerst ein Molekül Essigsäureanhydrid mit dem Isatin zu dem Körper $C_6H_4\begin{<}{CO}{N.COCH_3}{>}C(OH)-O.COCH_3$ vereinigt habe, und dass sodann durch Abspaltung von Essigsäure die Verbindung $C_6H_4\begin{<}{CO}{N.COCH_3}{>}CO$ entstanden sei.

Diese Beispiele werden genügen, um zu zeigen, welche Unsicherheiten den bisher angewandten Methoden anhaften. Nun frägt es sich, woher diese Unsicherheiten rühren. Warum besitzt das Endproduct der Reaction eine andere Constitution, als der Ausgangskörper? Damit ist gleichzeitig die Frage nach der Ursache der Tautomerie selbst, des Reagirens im Sinne verschiedener Formeln, gestellt.

Gewöhnlich sucht man sich die Umlagerung, die sich hierbei vollzieht, in ähnlicher Weise zu erklären, wie dies bei der oben mitgetheilten Umlagerung des Isatins in ein Pseudoisatinderivat angenommen wurde. Ein Molekül einer bei der Reaction betheiligten Substanz, gewöhnlich wird Wasser angenommen, lagert sich, in zwei Theile gespalten an eine doppelte Bindung der tautomeren Substanz; indem dann Wiederabspaltung nach einer anderen Richtung erfolgt, wird die Atomverschiebung hervorgebracht. Diese Erklärungsweise bietet aber viel Hypothetisches, denn die als Zwischenkörper angenommenen Anlagerungsproducte sind nur in seltenen Fällen isolirt worden.

Ich glaube nun, dass man die Erscheinung der Umlagerung in vielen, wenn nicht in allen Fällen einfacher erklären kann. Der scheinbare Widerspruch gegen die Structurtheorie, den derartige Reactionen bieten, dürfte wohl hauptsächlich in der unrichtigen Formulirung unserer Reactionsgleichungen liegen. Trotzdem die neuen Anschauungen über die Natur der Lösungen von Elektrolyten wohl von der überwiegenden Mehrzahl der Chemiker getheilt werden, trotzdem Ostwald[1]) den Fachgenossen in

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie, III, 588.

überzeugendster Weise auseinander gesetzt hat, wie einfach sich chemische Reactionen im Lichte dieser Anschauungen erklären lassen, so hat man doch, namentlich bei Erscheinungen der organischen Chemie, so gut wie gar keinen Gebrauch von dieser neuen Errungenschaft gemacht. Wenn wir, um ein einfaches Beispiel zu wählen, auf Thiacetanilid Natron einwirken lassen, so müssen wir unter Benutzung der gewöhnlichen Formulirung folgenden Reactionsverlauf erwarten:

$$C_6H_5.NH.CS.CH_3 + NaOH = C_6H_5.NNa.CS.CH_3 + H_2O.$$

Nun entsteht aber eine Natriumverbindung, welcher nach ihren Umsetzungen die Formel $C_6H_5.N:C<^{CH_3}_{SNa}$ zukommt, und man ist daher genöthigt, eine während der Reaction vor sich gegangene Umlagerung des Thiacetanilids in ein Isomeres, $C_6H_5.N:C<^{CH_3}_{SH}$ anzunehmen.

Bedenkt man hingegen, dass sich das Aetznatron in Lösungen zum Theil wenigstens in seine Ionen, Na und OH, dissociirt befindet, so gestaltet sich der Verlauf der Reaction ganz anders. Derselbe ist durch folgende Gleichung zu formuliren:

$$C_6H_5.NH.CS.CH_3 + Na + OH = C_6H_5.N:C(SNa).CH_3 + HOH.$$

Das Natrium wird auf den elektronegativen Schwefel einwirken, das Hydroxyl auf den positiven Wasserstoff. Die Anziehung der freien Atome und Radicale wird wohl im Stande sein, die Bindungsänderung im Molekül zu bewirken. Eventuell kann man auch vorhergehende Anlagerung der beiden Ionen an die doppelte Bindung annehmen, doch scheint mir dies nicht unbedingt nothwendig.

Wenn durch Einwirkung einer Silbernitratlösung auf die alkoholische Lösung von Phenylthiurethan ein Silbersalz von der Formel $C_6H_5.N:C<^{OC_2H_5}_{SAg}$ entsteht, während nach der Formel des Phenylthiurethans eine Verbindung $C_6H_5.NAg.CS.OC_2H_5$ zu erwarten wäre, so erklärt sich dies, denkt man sich das Silbernitrat in seine Ionen gespalten reagirend, wie folgt:

$$C_6H_5.NH.CS.OC_2H_5 + Ag + NO_3 = C_6H_5.N:C(SAg).OC_2H_5 + H + NO_3.$$

In derselben Weise lassen sich natürlich auch die Umlagerungen vieler anderer tautomerer Körper erklären. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden noch solche Fälle erörtert werden. Ich bin gegenwärtig mit der systematischen Zusammenstellung der verschiedenen Tautomeriefälle unter dem neuen, oben entwickelten Gesichtspunkt be-

schäftigt. Vorderhand glaube ich berechtigt zu sein, den folgenden Satz auszusprechen:

»Bei Reactionen tautomerer Verbindungen, welche sich unter dem Einfluss von Elektrolyten vollziehen, werden die Atomverschiebungen durch die freien Ionen veranlasst.«

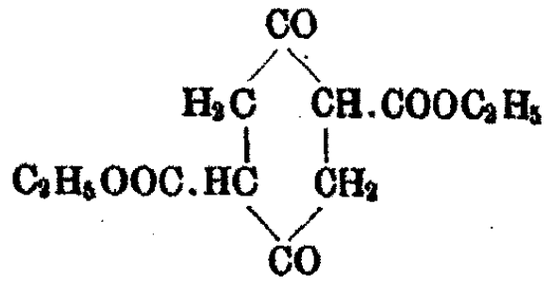
Nach dem oben Entwickelten sind die Bedingungen gegeben, unter welchen eine Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen möglich ist. Die Anwendung von Lösungen von Elektrolyten wird ganz auszuschliessen sein. Aber auch Körper, wie Wasser, Alkohol, Essigsäureanhydrid werden möglichst zu vermeiden sein, denn die Entstehung intermediärer Anlagerungsproducte derselben an die tautomeren Körper ist, wenn auch nicht immer nachweisbar, doch möglich. Auch muss man für die Constitutionsbestimmung nur solche Reactionen wählen, bei denen keine Nebenproducte entstehen, welche verändernd einwirken können. Eine Reaction z. B., bei welcher eine Halogenwasserstoffsäure abgespalten wird, ist unbrauchbar, denn sobald nur einige wenige Moleküle Säure gebildet sind, können diese die ganze übrige Menge des tautomeren Körpers umlagern.

Ein Reagens, das mir alle Bedingungen zu erfüllen scheint, ist das Phenylisocyanat. Mit Hülfe dieser Verbindung habe ich die Constitution der gemischten Diazoamidokörper aufklären können [1]), bei der Untersuchung der isomeren Oxime hat sie mir gleichfalls gute Dienste geleistet [2]). Ich habe daher in Gemeinschaft mit einigen meiner Schüler die Einwirkung dieses Körpers auf tautomere Verbindungen studirt. Ein Theil dieser Untersuchungen, die ich mit Hrn. Stud. Meissler ausgeführt habe, ist im Folgenden mitgetheilt. Wir haben uns mit einigen Körpern aus der Gruppe des Succinylobernsteinsäureesters, dem Phloroglucin und seinem Tricarbonsäureester, dem Thiocarbanilid, Lutidon, Carbostyril und Isatin beschäftigt.

2. Experimenteller Theil.

a) Succinylobernsteinsäurediäthylester.

Die Reactionen dieser Verbindung lassen dieselbe bald als Diketohexamethylendicarbonsäureester,

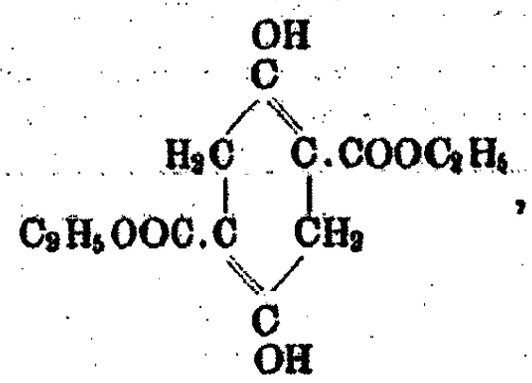


,

[1]) Goldschmidt und Holm, diese Berichte XXI, 1016; Goldschmidt und Molinari, diese Berichte XXI, 2557.

[2]) Diese Berichte XXII, 3109.

bald als Dioxydihydroterephtalsäureester,



,

erscheinen. Nur wenn die letztere Formel der Verbindung zukommt, ist eine Einwirkung von Phenylcyanat (vermittelst der Hydroxylgruppen) zu erwarten. Kommt dem Körper die Ketonformel zu, so kann eine Reaction nicht stattfinden.

Die Einwirkung des Phenylcyanats haben wir unter folgenden Bedingungen versucht:

1. Der Ester (1 Mol.) wurde mit Phenylcyanat (2 Mol.) und Benzol mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Es erwies sich als völlig unverändert.

2. Dieselbe Mischung wurde in ein Rohr eingeschmolzen und in der Wasserbadkanone erhitzt. Keine Einwirkung.

3. Erhitzen der Mischung auf 150°. Keine Einwirkung.

4. Erhitzen auf 200°. Hierbei war unter Schwarzfärbung Zersetzung des Esters eingetreten. Das Phenylcyanat war noch vorhanden.

Da, wie weiter unten gezeigt wird, die Einwirkung auf Phenylcyanat auf Dichlor- und Dibromhydrochinondicarbonsäureester leicht schon bei 100° erfolgt, wenn die Körper ohne Lösungsmittel vereinigt werden, während die Anwesenheit von Benzol die Reaction bei dieser Temperatur verhindert, so wurde

5. Succinylobernsteinsäureester mit Phenylcyanat bei Ausschluss von Benzol im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt. Eine Einwirkung war nicht nachweisbar.

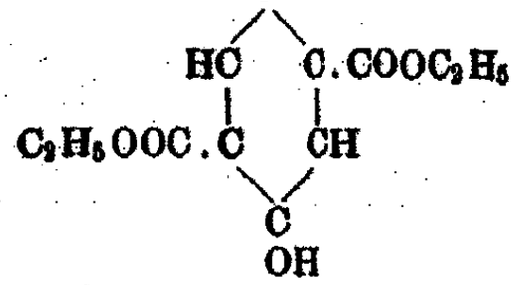
6. Dieselbe Mischung wurde auf 120° erhitzt. Keine Einwirkung.

Die für die Hydroxylgruppe so charakteristische Phenylcyanatreaction scheint demnach beim Succinylobernsteinsäureester nicht einzutreten. Dies spricht demnach für die Auffassung dieses Körpers aus Diketohexamethylendicarbonsäureester, soweit sich eben aus Versuchen mit negativem Erfolg Schlussfolgerungen ziehen lassen.

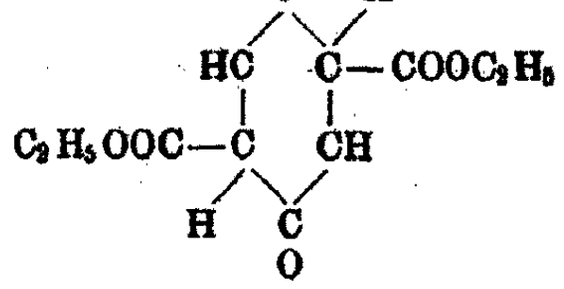
b) Chinondihydrodicarbonsäureester.

Für diese Verbindung werden die folgenden beiden Formeln aufgestellt:

I.



II.



Nach Formel I ist der Ester Dioxyterephtalsäureester, nach Formel II Chinondihydrodicarbonsäureester. Wenn die Constitution des Körpers Formel I entspricht, so muss er mit zwei Molekülen Phenylcyanat reagiren können. Unsere Versuche darüber, bei denen stets zwei Moleküle Cyanat auf ein Molekül Ester angewandt wurden, hatten folgende Ergebnisse:

1. Beim Erhitzen der Benzollösung unter Rückfluss trat keine Einwirkung ein.

2. Beim Erhitzen auf 120° war keine Einwirkung zu beobachten.

3. Die Temperatur wurde successive auf 150°, 200 und 250° gesteigert. Trotz langen Erhitzens wurden stets nur unveränderter Ester und unverändertes Cyanat vorgefunden.

4. Beim Erhitzen von Ester und Cyanat ohne Benzol im Rohr auf 100° war keine Reaction eingetreten.

5. Beim Erhitzen auf 120° unter denselben Bedingungen keine Einwirkung.

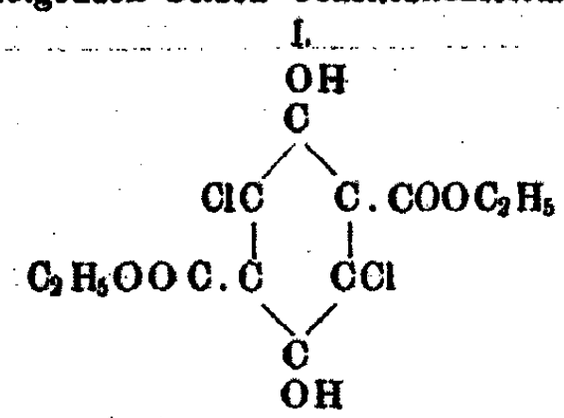
Eine Einwirkung von Phenylcyanat auf den Chinondihydrodicarbonsäureester war demnach unter keinerlei Bedingungen zu beobachten. Dies spricht mehr für die Ketonformel II, als für die Auffassung als Dioxyterephtalsäureester. Freilich ist die Beweiskraft eines Versuchs mit negativem Resultat eine geringere. Aber einerseits vermögen nahe Verwandte der Verbindung, wie gleich gezeigt werden wird, ganz leicht mit Cyanat zu reagiren, andererseits sind die Hauptargumente, die man für die Dioxyterephtalsäureformel anführt, ebenfalls negative, nämlich die Unfähigkeit, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu reagiren. Freilich ein Argument, das man für die Chinonformel angeführt hat, ist durch unsere Untersuchungen hinfällig geworden. Man hat die gelbe Farbe des Esters als Beweis für die Chinonnatur desselben herangezogen. Nun hat es sich aber, wie weiter unten mitgetheilt wird, gezeigt, dass der Tetraoxyterephtalsäureester, $C_6(OH)_4 . (COO . C_2H_5)_2$, trotz seiner gelben Farbe kein Chinonderivat, sondern

ein normales Benzolderivat ist. Man kann demnach aus dem Gefärbt- oder Nichtgefärbtsein einer Verbindung keine Schlüsse auf ihre Constitution ziehen.

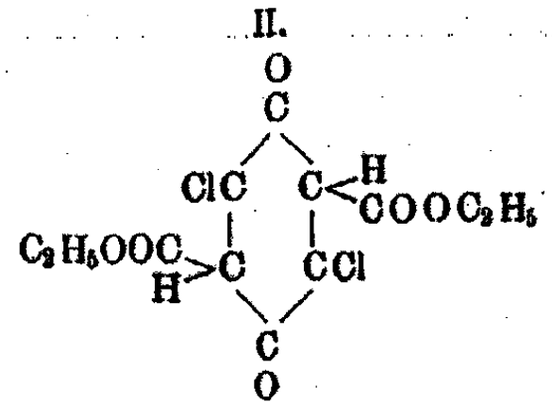
c) Dichlorhydrochinondicarbonsäureester.

Die Untersuchung dieser von Hantzsch und Zeckendorf[1]) entdeckten Verbindung bot darum grosses Interesse dar, weil sich hierbei prüfen liess, ob verschieden gefärbte Modificationen eines Körpers von verschiedener Constitution seien. Der Ester ist bekanntlich im festen Zustande farblos, beim Schmelzen liefert er aber eine grüne Flüssigkeit, ebenso giebt er mit den meisten Lösungsmitteln grünlich gefärbte Lösungen. Nach der Hypothese von Hantzsch und Herrmann[2]) sollen die ungefärbte und die gefärbte Modification des Körpers die folgenden beiden Constitutionsformeln besitzen:

I.



II.



Die farblose Modification soll ein echtes Benzolderivat sein (Formel I), die gefärbte hingegen ein Chinonderivat (Formel II). Eine Einwirkung von Phenylcyanat sollte daher nur dann möglich sein, wenn der Körper in der ungefärbten Modification vorhanden ist.

Bei unseren ersten Versuchen wurde der Dichlorhydrochinondicarbonsäureester (1 Mol.) mit Phenylcyanat (2 Mol.) und etwas Benzol auf 150° erhitzt. Im Rohr fand sich nach mehrstündigem Erhitzen neben unangegriffenem Ester und Cyanat ein farbloser, in Benzol fast ganz unlöslicher, krystallinischer Körper vor. Dieser wurde durch Auskochen mit Benzol und Waschen mit Weingeist gereinigt. So stellte er ein weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 195° vor. (Zu bemerken ist, dass mitunter der Schmelzpunkt einige Grade niedriger beobachtet wurde, doch halten wir 195 für die richtigere Zahl.) Der Analyse zufolge lag in der neuen Verbindung der Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäurediäthylester,

$$C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_2,$$ vor.

I. 0.1711 g gaben 8.2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 719 mm Druck.
II. 0.1468 g gaben 0.0737 g Chlorsilber.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1313.
[2]) Diese Berichte XX, 2801.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{26}H_{22}Cl_2N_2O_8$
N	5.13	—	4.99 pCt.
Cl	—	12.42	12.66 »

Beim Kochen mit Natronlauge verhielt sich die Verbindung der oben angegebenen Formel entsprechend. Sie löste sich nach und nach mit gelbgrüner Farbe, während Anilin abgespalten wurde. Beim Ansäuern der Flüssigkeit schied sich ein gelber Körper aus, der beim Trocknen bei 100° weiss wurde. Durch diese und andere Eigenschaften erwies er sich als Dichlorhydrochinondicarbonsäure, die nach den Angaben von Hantzsch und Zeckendorf ein gelbes Hydrat liefert, welches bei 100° in die farblose, wasserfreie Säure übergeht. Die Zersetzung war demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_2 + 4H_2O =$$
$$C_6Cl_2(COOH)_2(OH)_2 + 2C_2H_5.OH + 2CO_2 + 2C_6H_5.NH_2.$$

Um die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Reaction des Phenylcyanats auf den gechlorten Ester vor sich geht, wurde die Einwirkung auch bei anderen Temperaturen, als bei 150° versucht. Hierbei zeigte es sich, dass mit steigender Temperatur die Ausbeute an der Verbindung $C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2(OCONHC_6H_5)_2$ immer schlechter wird.

Aber auch Erniedrigung der Temperatur ist nicht vortheilhaft. Lässt man Phenylcyanat auf den gechlorten Ester bei Anwesenheit von etwas Benzol, so wie bei dem zuerst beschriebenen Versuche, im Einschmelzrohr bei der Temperatur des Wasserbades einwirken, so wird keine Reaction erzielt. Von dem Körper:

$$C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_2$$

entsteht gar nichts.

Ferner wurde erkannt, dass auch die Menge des als Verdünnungsmittel angewandten Benzols von Einfluss auf die Bildung des Einwirkungsproductes ist. Während bei 150°, wenn nur wenig Benzol vorhanden ist, Einwirkung erfolgt, tritt keine ein, wenn ein grosser Ueberschuss an Benzol angewandt ist. Als eine kalt gesättigte Lösung des gechlorten Esters in Benzol mit Cyanat auf 150° erhitzt wurde, entstand nichts von dem Dicarbanilidoproduct.

Bei höheren Temperaturen erfolgte natürlich ebenso wenig eine Reaction.

Wird das Benzol ganz weggelassen, wirken also Ester und Cyanat ohne Verdünnungsmittel auf einander, so erfolgt schon bei niedrigerer Temperatur eine Reaction. Als die beiden Componenten im Verhältniss von 1 Mol. Ester auf 2 Mol. Cyanat ohne Benzol in der Wasserbadkanone erhitzt wurden, fand sich im Rohr neben unange-

griffenen Substanzen in ziemlicher Menge Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäureester vor. Letzterer wurde durch seine Eigenschaften und die Analyse erkannt.

0.1923 g gaben 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}Cl_2N_2O_6$
N	5.38	4.99 pCt.

So war also bei Einhalten von sonst gleichen Bedingungen bei Abwesenheit des Verdünnungsmittels Reaction eingetreten, wo die Anwesenheit von verhältnissmässig wenig Benzol die Einwirkung verhindert hatte.

Der Einfluss der Temperatur und des Verdünnungsmittels auf Bildung des Einwirkungsproductes wird durch die folgende Tabelle erläutert:

Temperatur	Kein Benzol	Wenig Benzol	Viel Benzol
100°	Einwirkung	Keine Einwirkung	
150°	—	Einwirkung	Keine Einwirkung
200°	—	Sehr geringe Einwirkung	Keine Einwirkung

Je weniger Benzol vorhanden ist, desto leichter tritt die Reaction ein. Als günstigste Temperatur hat sich 150° herausgestellt. Bei 200° tritt überhaupt fast gar keine Reaction ein, bei 100° nur bei völliger Abwesenheit des Verdünnungsmittels.

Betrachtet man unsere Versuchsergebnisse unter dem Gesichtspunkt der Hypothese von Hantzsch und Herrmann, so scheint für dieselbe namentlich der Verlauf der Versuche bei 100° zu sprechen. Die Aufhebung der Reaction auf Zusatz von Benzol liesse sich so deuten, dass der Ester sich im Benzol löst, dabei in die grüne Chinonmodification (Formel II) übergeht und dadurch unfähig wird, mit Phenylcyanat zu reagiren. Hingegen stimmt damit nicht der Verlauf der Versuche bei 150° überein. Bei dieser Temperatur tritt Reaction ein, auch wenn etwas Benzol vorhanden ist. Selbst wenn nicht die ganze Menge des Esters darin gelöst sein sollte, muss derselbe dennoch in der grünen Modification vorhanden sein, denn die Temperatur 150° liegt über dem Schmelzpunkt des Esters (123°). Bei 150° erfolgt demnach die für das Vorhandensein von Hydroxylgruppen charakteristische Cyanatreaction, obgleich sich der Ester im flüssigen Aggregatzustand befindet, in welchem ihm der grünen Farbe wegen die Chinonformel zugeschrieben wird.

Indess könnte man dagegen einwenden, dass vielleicht bei höherer Temperatur die in der Lösung existirende Chinonmodification in die

Hydrochinonmodification übergehe. Dies liess sich prüfen, denn wenn wirklich zwei derartige Modificationen bestehen, muss ein derartiger Uebergang durch ein Farbloswerden der ursprünglich grünen Lösung zu erkennen sein. Wir haben daher eine in ein dickwandiges Röhrchen eingeschmolzene Benzollösung des Dichlorhydrochinondicarbonsäureesters im Anilindampf erhitzt. Hierbei war ein Verschwinden der gelbgrünen Farbe nicht wahrzunehmen. Da vielleicht bei 182° die Umwandlung noch nicht vollständig war, so wurde die Erhitzung des Röhrchens im Dampfe des Amylbenzoats, also bis 253°, vorgenommen. Aber auch bei dieser Temperatur trat ein Verschwinden der gelbgrünen Farbe nicht ein. Man hat demnach keine Veranlassung, eine Umwandlung der einen Modification in die andere durch Erhöhung der Temperatur anzunehmen.

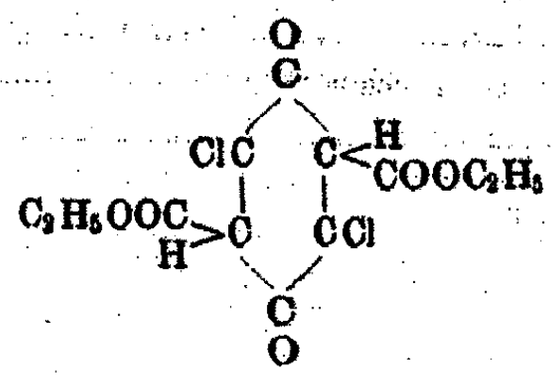
Nun ist noch die Frage zu beantworten, warum der Zusatz von Benzol das Eintreten der Reaction hindert, eventuell ganz aufhebt, und warum sich bei höheren Temperaturen die Ausbeute verschlechtert. Die Ursache dieser Erscheinungen liegt, wie wir gefunden haben, darin, dass die Verbindung $C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_2$ sehr leicht Dissociation in ihre Componenten, den gechlorten Ester und Phenylcyanat, erleidet. Wir haben die Verbindung mit Benzol im Rohr erhitzt. Bei 150° schien der Röhreninhalt unverändert, bei 180° war ein Theil des festen Körpers in Lösung gegangen, bei 200° endlich war der feste Körper fast vollständig verschwunden; die Flüssigkeit hatte eine gelbgrüne Färbung angenommen und zeigte in hohem Grade den stechenden Geruch des Phenylcyanats. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieben die charakteristischen Krystalle des Dichlorhydrochinondicarbonsäureesters. Beim Erhitzen mit Benzol zerfällt demnach der Dicarbanilidodichlorhydrochinondicarbonsäureester im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_2 = C_6Cl_2(COOC_2H_5)_2(OH)_2 + 2C_6H_5.NCO.$$

Durch diese Beobachtung wird verständlich, warum bei höherer Temperatur die Ausbeute verschlechtert wird, warum Ueberschuss an Benzol die Reaction beeinträchtigt und auch, warum bei Abwesenheit von Benzol die Reaction eintreten kann, wo sie bei Anwesenheit desselben unter sonst gleichen Bedingungen ausbleibt.

Fasst man die von uns gefundenen Resultate zusammen, so wird man zu der Schlussfolgerung genöthigt, dass ein chemischer Unterschied zwischen dem festen, farblosen Dichlorhydrochinonester und seiner gefärbten Lösung nicht nachweisbar ist. Trotz der grünen Farbe verhalten sich die Lösungen

des Esters so, wie wenn sie einen hydroxylhaltigen Körper enthielten. Chemische Gründe für die Existenz einer Verbindung



sind auch sonst nicht erbracht worden, da die charakteristischen Ketonreactionen bei dem gechlorten Ester versagen. Man hat daher den Dichlorhydrochinondicarbonsäureester, da er nur im Sinne einer Formel, der oben angeführten Formel I, reagirt, nicht mehr als tautomere Verbindung zu betrachten.

d) Dibromhydrochinondicarbonsäureester.

Diese Verbindung, die mit dem gechlorten Ester die grösste Aehnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten zeigt, verhält sich auch Phenylcyanat gegenüber ganz analog. Beim Erhitzen mit diesem Körper unter Zusatz von Benzol oder Ligroïn auf 140° trat Reaction ein. Es entstand in nicht sehr reichlicher Menge Dicarbanilidodibromhydrochinondicarbonsäureester nach der Gleichung:

$$C_6Br_2(COOC_2H_5)_2(OH)_2 + 2C_6H_5.NCO = C_6Br_2(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_2.$$

Diese Verbindung wird durch Auskochen mit Benzol und Waschen mit Alkohol gereinigt und bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei ca. 200° schmilzt. Die Analyse stimmte auf die Formel: $C_{26}H_{22}Br_2N_2O_8$.

I. 0.112 g gaben 5.1 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 715 mm Druck.
II. 0.1178 g gaben 0.0688 g Bromsilber.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{26}H_{22}Br_2N_2O_8$
N	4.91	—	4.31 pCt.
Ba	—	24.85	24.62 »

Wie bei der entsprechenden Chlorverbindung tritt auch bei dem Bromkörper Verschlechterung der Ausbeute ein, wenn die Temperatur erhöht wird. Bei 200° war die Ausbeute an dem Körper $C_{26}H_{22}Br_2N_2O_8$ nahezu gleich Null. Vergrösserung der Benzolmenge bedingte gleichfalls eine geringere Ausbeute. Als eine gesättigte Benzollösung des gebromten Esters mit Phenylcyanat auf 150° erhitzt wurde, war gar keine Einwirkung zu beobachten. Wurde der gebromte Ester mit

Phenylcyanat und wenig Benzol auf 100° erwärmt, so trat keine Reaction ein; blieb hingegen das Benzol fort, so wurde der Körper $C_6Br_2(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_2$ in ziemlicher Menge gebildet. Die Analyse des gewonnenen Productes gab folgende Resultate:

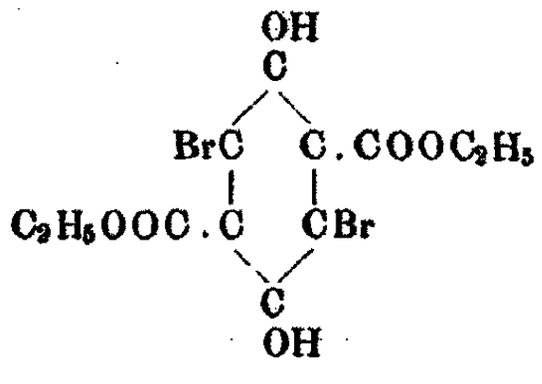
I. 0.2009 g gaben 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 721 mm Druck.

II. 0.1362 g gaben 0.077 g Bromsilber.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{26}H_{22}Br_2N_2O_8$
N	5.04	—	4.31 pCt.
Ba	—	24.05	24.62 »

Gleich der gechlorten Verbindung ist der Dicarbanilidodibromhydrochinondicarbonsäureester leicht dissociirbar. Beim Erhitzen mit Benzol auf 200° zerfällt er vollständig in Dibromhydrochinondicarbonsäureester und Phenylcyanat.

Aus unseren Versuchen geht jedenfalls hervor, dass der gebromte Ester das gleiche Verhalten gegenüber Phenylcyanat zeigt wie der gechlorte. Gleich diesem muss er als Derivat des Dioxyterephtalsäureesters aufgefasst werden, seine Constitution ist demnach durch die Formel:



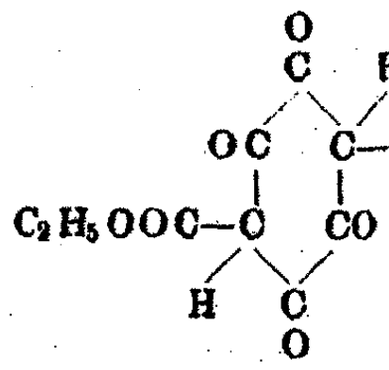
auszudrücken.

e) Dioxychinondicarbonsäureester.

Diese Verbindung, der die Formel $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ zugeschrieben wird, haben wir nach der Vorschrift von Hantzsch und Löwy[1]) aus Chinondihydrodicarbonsäurediäthylester mittelst salpetriger Säure bereitet. Es lag bis jetzt kein Grund vor, bei diesem Körper Tautomerie anzunehmen. Immerhin haben wir auch sein Verhalten gegen Phenylcyanat geprüft. Hierbei zeigte es sich nun, dass auffallender Weise kein Einwirkungsproduct erhalten werden konnte. Bei Temperaturen unter 180° trat, gleichgültig ob die Einwirkung mit oder ohne Benzol versucht wurde, keine Reaction ein. Bei 180° erfolgte Dunkelfärbung und theilweise Verkohlung.

[1]) Diese Berichte XXI, 27.

Einen Schluss aus diesen Versuchen mit negativem Erfolg auf die Constitution des Körpers zu ziehen, wäre voreilig. Uebrigens lässt sich eine Formel für denselben aufstellen, in der keine Hydroxylgruppen enthalten sind, nämlich die folgende, bereits von Hantzsch und Herrmann[1]) in Erwägung gezogene:



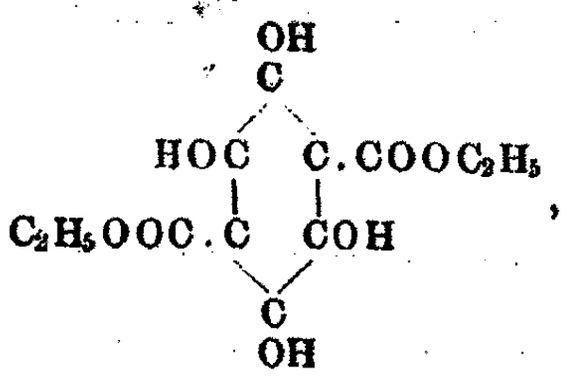
Nach derselben wäre die Verbindung Dichinoyldihydrodicarbonsäureester.

Im Anschluss an den Dioxychinondicarbonsäureester haben wir auch das Verhalten des Dioxychinons, $C_6H_2(OH)_2O_2$ gegen Phenylcyanat geprüft. Wir verdanken eine Probe dieses Präparates Hrn. Prof. Nietzki in Basel. Der Erfolg war genau derselbe wie beim Dicarbonsäureester. Unter 180° trat keine Reaction ein, bei dieser Temperatur erfolgte Zersetzung. Das Verhalten der Oxychinone gegen Phenylcyanat soll noch eingehender geprüft werden.

f) Tetraoxyterephtalsäurediäthylester.

Diese Verbindung haben wir nach den Angaben von K. Löwy[2]) durch Reduction des Dioxychinondicarbonsäureesters mit schwefliger Säure bereitet.

Zur Zeit, als wir die Untersuchung derselben begannen, galt sie noch als tautomer. Während einige Reactionen für die Auffassung des Körpers als Tetraoxyterephtalsäureester:

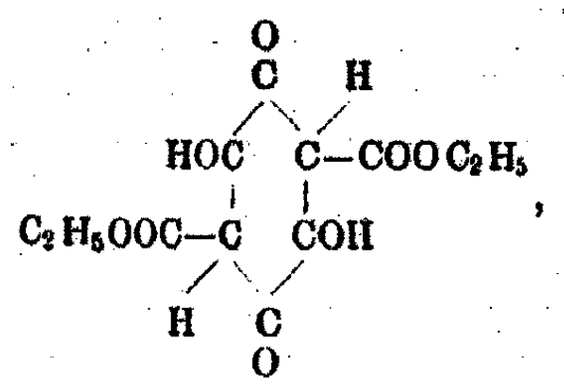


sprechen, schienen andere wieder die Chinonnatur desselben zu be-

[1]) Diese Berichte XX, 2807.

[2]) Diese Berichte XIX, 2389.

weisen, so dass auch die Auffassung als Dioxychinondihydrodicarbonsäureester:



berechtigt schien. Dass der Verbindung an sich diese letztere Constitution zuküme, schien auch nach dem bekannten Erfahrungssatz, dass Chinonderivate gefärbt, echte Benzolderivate hingegen farblos seien, aus ihrer intensiv gelben Farbe hervorzugehen.

Spätere Untersuchungen von Böniger[1]) haben aber gezeigt, dass die Angaben über die Chinonreactionen des Esters auf Irrthum beruhen. Als einziges Argument für die Chinonnatur des Körpers blieb demnach nur die Farbe desselben übrig.

Die Phenylcyanatreaction konnte Aufschluss darüber geben, ob die Auffassung als Tetraoxyterephtalsäureester oder als Dioxychinondihydrodicarbonsäureester die richtige sei. Im ersteren Fall musste 1 Molekül des Körpers mit 4 Molekülen Cyanat reagiren, im letzteren nur mit 2 Molekülen.

Bei unseren ersten Versuchen erhitzten wir den Ester (1 Molekül) mit Phenylcyanat (4 Moleküle) ohne Zusatz eines Lösungsmittels im Einschmelzrohr auf 100, 120 und 150°. Erst bei letzterer Temperatur war eine Einwirkung wahrzunehmen, doch war das Reactionsproduct nur in geringer Menge entstanden und stark verunreinigt. Wir setzten daher bei späteren Versuchen Benzol zu und erhitzten auf 170°. (Höhere Temperatur erwies sich als schädlich.) Nach dieser Vorschrift sind einige der analysirten Präparate dargestellt. Später fanden wir, dass das Benzol mit Vortheil durch Chloroform ersetzt werden kann, worin der Ester leichter löslich ist.

Das Reactionsproduct wurde durch Filtration von der darüber befindlichen Lösung, die noch unangegriffenen Ester und unangegriffenes Cyanat enthielt, getrennt, successive mit Benzol und Chloroform ausgekocht und schliesslich noch mit absolutem Aether gewaschen. So gereinigt bildete es ein orangegelbes Pulver vom Schmelzpunkt 258 bis 260°. In den meisten Lösungsmitteln war es unlöslich. Die Analyse ergab, dass der neue Körper Tetracarbanilidotetraoxytere-

[1]) Diese Berichte XXI, 1284.

phtalsäurediäthylester war. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$C_6(COOC_2H_5)_2(OH)_4 + 4\,C_6H_5.NCO = C_6(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_4.$$

Demnach reagirt der Ester mit 4 Molekülen Cyanat, nicht, wie bei Annahme der Chinonformel zu erwarten war, mit 2 Molekülen.

Folgende Analysenresultate wurden mit Präparaten von vier verschiedenen Darstellungen erhalten:

I. 0.1426 g gaben 0.3262 g Kohlensäure und 0.0537 g Wasser.
II. 0.1600 g gaben 0.3751 g Kohlensäure und 0.0613 g Wasser.
III. 0.1429 g gaben 0.3294 g Kohlensäure und 0.0457 g Wasser.
IV. 0.1171 g gaben 0.2683 g Kohlensäure und 0.0369 g Wasser.
V. 0.1034 g gaben 6.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 728.5 mm Druck.
VI. 0.1538 g gaben 10.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 714 mm Druck.
VII. 0.161 g gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 713 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_2O_2(OCONH.C_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C	59.54	62.38	63.94	62.92	62.48	—	—	—	pCt.
H	4.58	4.33	4.25	3.55	3.50	—	—	—	»
N	5.34	—	—	—	—	7.30	7.09	7.13	»

Ber. für $C_6(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_4$

C	62.99 pCt.
H	4.46 »
N	7.35 »

Die neue Verbindung spaltet beim Kochen mit Natronlauge Anilin ab, verhält sich also in dieser Beziehung wie andere Phenylcarbaminsäureester. Ein weiteres Spaltungsproduct konnte nicht isolirt werden, was bei der leichten Zersetzlichkeit des Tetraoxyterephtalsäureesters gegenüber Alkalien und der geringen Menge Substanz, die uns zur Verfügung stand, nicht zu verwundern ist.

Bei den Versuchen mit Benzol als Lösungsmittel fanden wir, dass sich mitunter in kleinen Mengen ein in Benzol leicht lösliches Reactionsproduct gebildet hatte. Es erwies sich als stickstoffhaltig. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 7.41 pCt. Demnach war der Körper nicht, wie wir Anfangs vermutheten, ein Dicarbanilidotetraoxyterephtalsäureester. Bei den Versuchen mit Chloroform liess sich seine Entstehung nicht nachweisen.

Wir untersuchten auch, wie sich der Tetraoxyester beim Erhitzen mit zwei Molekülen Phenylcyanat verhält. Bei zwei Versuchen, von

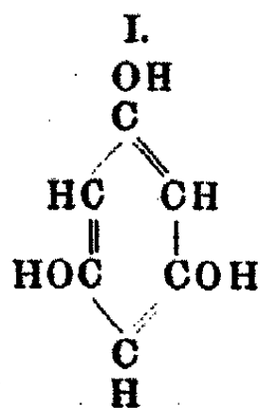
denen der eine mit Benzol, der andere mit Chloroform als Lösungsmittel ausgeführt wurde, erzielten wir stets das Resultat, dass sich neben sehr viel unverändertem Ausgangsmaterial ein Körper vorfand, der sich durch Eigenschaften und Stickstoffgehalt nicht von dem Tetracarbanilidotetraoxyterephtalsäureester unterschied. Ein Dicarbanilidoproduct hatte sich nicht gebildet.

Aus unseren Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass in dem Tetraoxyterephtalsäureester vier, unter einander gleichartige Hydroxylgruppen enthalten sind. Trotz der gelben Farbe ist die Verbindung ein echtes Benzolderivat. Der Satz, eine gefärbte Verbindung könne kein echtes Benzolderivat sein, wird aber besonders durch die Beobachtung hinfällig, dass der Tetracarbanilidokörper selbst, der ja die Formel $C_6(COOC_2H_5)_2(OCONH.C_6H_5)_4$ besitzen muss, gelb gefärbt ist. Es scheint, dass die Carboxyl-, resp. die Carbäthoxylgruppe, sich der gleichfalls stark negativen Nitrogruppe analog verhält. Durch Einführung von Hydroxylen in einen carboxylhaltigen Benzolkern werden gefärbte Körper erzeugt, ebenso wie die meisten hydroxylirten Nitroverbindungen gefärbt sind. Nur scheint bei den Carboxylverbindungen eine grössere Anzahl von Hydroxylgruppen dazu nöthig zu sein.

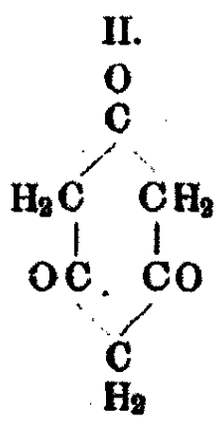
g) Phloroglucin.

Dem Phloroglucin, das sowohl Phenol-, wie auch Ketonreactionen zeigt, ist eine von den beiden folgenden Formeln zuzuschreiben:

I.



II.



Als dreiwerthiges Phenol muss das Phloroglucin mit 3 Molekülen Phenylcyanat reagiren können; ist es hingegen ein Triketon, so ist eine Reaction nicht zu erwarten.

Zu unseren Versuchen verwandten wir ein Präparat, das aus käuflichem Phloroglucin nach den Angaben von Will [1]) und von Herzig und Zeisel [2]) bereitet war. Getrocknetes reines Phloroglucin (1 Molekül) wurde mit Phenylcyanat (3 Molekülen) und etwas Benzol im Rohr erhitzt. Erst bei 200° trat Reaction ein. Aus der ent-

[1]) Diese Berichte XVIII, 1323.

[2]) Monatshefte für Chemie 1888, 882.

standenen klaren Lösung wurde das Einwirkungsproduct mit Ligroïn ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde der Niederschlag nochmals in Benzol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und neuerdings mit Ligroïn gefällt. Die ganze Operation wurde dann nochmals vorgenommen. So wurde ein schwach gelblich gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 123° erhalten. Nach den mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen war Triphenylcarbaminsäure-Phloroglucinester oder Tricarbanilidophloroglucin, $C_6H_3(OCONH.C_6H_5)_3$, entstanden.

I. 0.1901 g gaben 0.4677 g Kohlensäure und 0.0644 g Wasser.
II. 0.1674 g gaben 0.4139 g Kohlensäure und 0.0746 g Wasser.
III. 0.1885 g gaben 0.3393 g Kohlensäure und 0.0612 g Wasser.
IV. 0.2192 g gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 720 mm Druck.
V. 0.0972 g gaben 7.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 717.5 mm Druck.

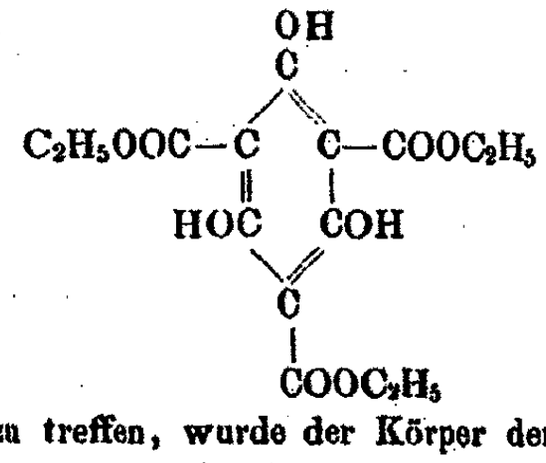
	Gefunden					Berechnet für $C_{27}H_{21}N_3O_6$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	67.07	67.44	66.82	—	—	67.08 pCt.
H	3.76	4.95	4.18	—	—	4.35 »
N	—	—	—	8.71	8.80	8.69 »

Das Phloroglucin reagirt demnach bei Ausschluss umlagernder Substanzen als Trihydroxylderivat, ihm kommt daher die Formel I zu.

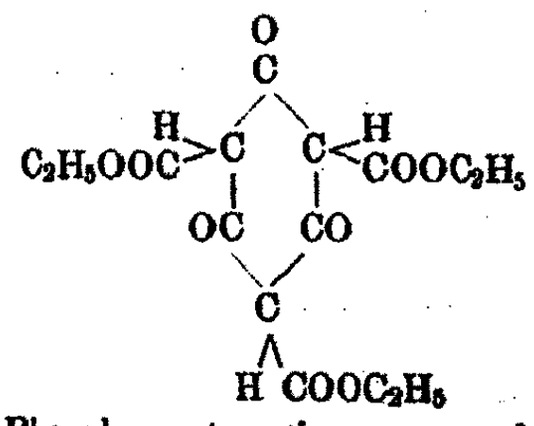
b) Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester.

Analog dem Phloroglucin selbst reagirt auch der Triäthylester seiner Tricarbonsäure bald als Phenol, bald als Keton. Für die Phenolformel spricht die Löslichkeit in Alkalien und hauptsächlich das von Bally[1]) dargestellte Triacetylderivat, für die Ketonformel die Bildungsweise aus Malonsäureester[2]) und die Existenz eines Thioxims[3]). Um eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln

I.



II.



zu treffen, wurde der Körper der Phenylcyanatreaction unterworfen.

[1]) Diese Berichte XXI, 1766.
[2]) V. Baeyer, Diese Berichte XVIII, 3457.
[3]) Bally, loc. cit.

Der Tricarbonsäureester (1 Mol.), der nach den Angaben von v. Baeyer aus Malonsäureester bereitet war, wurde mit Phenylcyanat (3 Mol.) und Benzol auf 200° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde aus der Benzollösung mit Ligroïn ausgefällt und durch mehrmaliges Lösen in Benzol, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Fällen mit Ligroïn gereinigt. So wurde ein gelbliches Pulver gewonnen, das sich bei 155° zu zersetzen begann und bei 195° geschmolzen war. Der Analyse zufolge war die Verbindung $C_6(COOC_2H_5)_3(OCONH.C_6H_5)_3$, Tricarbanilidophloroglucintricarbonsäureester, entstanden.

I. 0.1327 g gaben 0.3026 g Kohlensäure und 0.0507 g Wasser.

II. 0.1749 g gaben 9.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 715 mm Druck.

III. 0.1081 g gaben 5.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 731 mm Druck.

IV. 0.1626 g gaben 8.4 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 718 mm Druck.

	Gefunden				Ber. für $C_{36}H_{33}N_3O_{12}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	62.19	—	—	—	61.80 pCt.
H	4.24	—	—	—	4.72 »
N	—	5.97	5.80	5.69	6.01 »

Beim Kochen mit Natronlauge verhält sich die neue Verbindung gemäss der oben aufgestellten Formel. Sie zerfällt nämlich dabei in Anilin, Phloroglucin und Kohlensäure:

$$C_6(COOC_2H_5)_3(OCONHC_6H_5)_3 + 6H_2O = 3C_6H_5.NH_2 + 6CO_2 + 3C_2H_5OH + C_6H_3(OH)_3.$$

Aus unseren Versuchen folgt, dass dem Phloroglucintricarbonsäureester die Formel I zuzuschreiben ist.

Im Anschluss an die oben angeführten Constitutionsbestimmungen, bei denen es sich um die Entscheidung zwischen Phenol- und Ketonformel handelte, wurde noch das

i) Thiocarbanilid

auf seine Constitution geprüft. Nach den Bildungsweisen des Körpers schreibt man ihm die Formel $CS(NH.C_6H_5)_2$ (I) zu. Aus den Ergebnissen der Einwirkung von Halogenalkylen sollte die Constitution durch die Formel $C\begin{matrix}N.C_6H_5\\SH\\NH.C_6H_5\end{matrix}$ (II) auszudrücken sein. Aehnliches gilt von allen schwefelhaltigen Verbindungen, in denen die Gruppe

—CS . NH— angenommen wird. Sie alle verhalten sich Halogenalkylen gegenüber, als enthielten sie den Complex $-C\overset{N-}{\underset{SH}{\diagdown\!\!\diagup}}$. Die aus ihnen gewonnenen Alkylsubstitutionsproducte besitzen nämlich unzweifelhaft die durch die Formel $-C\overset{N-}{\underset{SR}{\diagdown\!\!\diagup}}$ ausgedrückte Constitution.

Um die Constitution des Thiocarbanilids unbeirrt von dem störenden Einfluss von Wasser und wasserähnlich wirkenden Substanzen zu bestimmen, schien wiederum Phenylcyanat ein geeignetes Mittel. Dass es auf die Gruppe —NH . C_6H_5 nicht einwirken würde, war nach der Analogie des Diphenylharnstoffs anzunehmen. Wenn aber im Thiocarbanilid die Gruppe —SH enthalten war, so war eine Einwirkung auf diese wahrscheinlich. Zunächst musste festgestellt werden, ob wirklich die Sulfhydratgruppe dem Hydroxyl analog wirke.

Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Phenylcyanat auf Aethylmercaptan geprüft. Die beiden Verbindungen wurden in molecularen Verhältnissen gemengt im Rohr auf 100° erhitzt. Hierbei resultirte ein dicker Syrup, der beim Reiben mit einem Glasstab zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Die neue Verbindung zeigte die Eigenschaften des von Will entdeckten Phenylcarbaminthiäthyls, $C_6H_5 . NH . CO . S . C_2H_5$.

Die Entstehung des Körpers ging demnach nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5 . NCO + HS . C_2H_5 = C_6H_5 . NHCO . SC_2H_5.$$

Damit war nachgewiesen, dass die Gruppe —SH analog dem Hydroxyl mit Phenylcyanat reagire. Wenn dem Thiocarbanilid wirklich die Formel $C\overset{N . C_6H_5}{\underset{NH . C_6H_5}{\overset{SH}{\diagdown\!\!\diagup}}}$ zukam, so war zu erwarten, dass es mit Phenylcyanat eine Verbindung $C\overset{N . C_6H_5}{\underset{NH . C_6H_5}{\overset{S . CONH . C_6H_5}{\diagdown\!\!\diagup}}}$ geben würde.

Thiocarbanilid (1 Mol.) und Phenylcyanat (1 Mol.) wurden bei Anwesenheit von Benzol im Rohr erhitzt. Bei niedrigeren Temperaturen war eine Einwirkung nicht wahrzunehmen, nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° aber hatte sich eine weisse Krystallmasse ausgeschieden. Diese erwies sich durch den Schmelzpunkt 237°, durch Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse und Analyse als Diphenylharnstoff, $CO(NH . C_6H_5)_2$.

0.1669 g gaben 20.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$
N	13.49	13.21 pCt.

Die Benzollösung wurde eingedampft. Hierbei hinterblieb ein Oel, das alle Eigenschaften des Phenylsenföls zeigte. Es wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und zur weiteren Identificirung mittels Anilin in Thiocarbanilid verwandelt.

Demzufolge war die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CS{<}^{NH\,.\,C_6H_5}_{NH\,.\,C_6H_5} + C_6H_5\,.\,NCO = CO{<}^{NH\,.\,C_6H_5}_{NH\,.\,C_6H_5} + C_6H_5\,.\,NCS.$$

Ein directer Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff schien unwahrscheinlich, vielmehr war die Reaction wohl so vor sich gegangen, dass das im Benzol gelöste Thiocarbanilid bei der Temperatur 180° in Anilin und Phenylsenföl zerfiel und ersteres sich mit dem Phenylcyanat zu Diphenylharnstoff vereinigte. Zur Prüfung dieser Annahme wurde Thiocarbanilid mit Benzol und *p*-Tolylcyanat auf 180° erhitzt, hierbei resultirte *p*-Tolylphenylharnstoff und Phenylsenföl. Die Reaction war demnach, wie erwartet, nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CS{<}^{NH\,.\,C_6H_5}_{NH\,.\,C_6H_5} + CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,NCO = CO{<}^{NH\,.\,C_6H_5}_{NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3} + C_6H_5\,.\,NCS.$$

Der *p*-Tolylphenylharnstoff wurde durch den Schmelzpunkt 211° und die Analyse identificirt.

0.2288 g gaben 27.1 ccm feuchten Stickstoff bei 20.5° und 719 mm Druck.

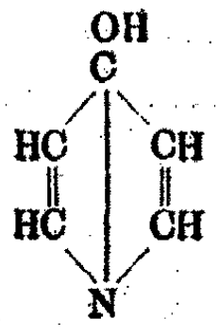
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$
N	12.76	12.39 pCt.

Eine additionelle Vereinigung von Thiocarbanilid und Phenylcyanat tritt, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, nicht ein, was gegen die Formel $C{<}^{N\,.\,C_6H_5}_{SH}_{NH\,.\,C_6H_5}$ spricht. Vielmehr zeigt der leichte Uebergang von Thiodiphenylharnstoff in Diphenylharnstoff wieder, dass zwischen den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen vollständige Analogie besteht. Die Untersuchung von Thiamiden und Thiurethanen, die später in Angriff genommen werden soll, wird wohl ein ähnliches Resultat ergeben.

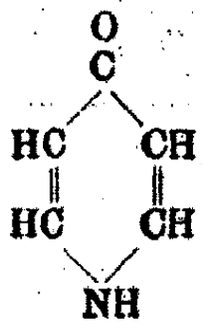
Zu den tautomeren Verbindungen zählen auch die *α*- und *γ*-Oxypyridine und Oxychinoline. Nach den Reactionen dieser Körper scheint es unsicher, ob in ihnen die Gruppen CO und NH oder C(OH) und Nitrilstickstoff enthalten sind. So ist es z. B. für das sogenannte

Pyridon trotz aller damit angestellten Versuche nicht erwiesen, welche von den beiden Formeln:

I.



II.

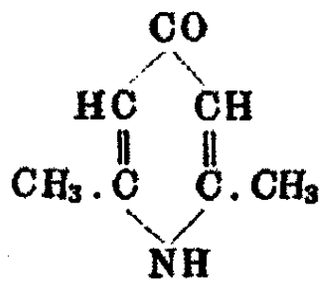


demselben zuzuschreiben ist.

Die Phenylcyanatreaction schien auch in diesem Fall Aufschluss geben zu können. Bei der Einwirkung auf Pyridon z. B. sollte, wenn die Formel I richtig ist, ein Phenylcarbaminsäureester $C_5H_4(OCONH.C_6H_5)N$ entstehen, kommt hingegen dem Körper Formel II zu, so musste sich eine Art Harnstoff $C_5H_4ON.CONH.C_6H_5$ bilden. Indessen haben unsere Versuche ergeben, dass auf derartige Oxypyridine und Oxychinoline das Phenylcyanat gar nicht in normaler Weise einwirkt. Es findet nämlich nicht, wie sonst bei der Einwirkung dieses Körpers, eine Addition statt, sondern die Reaction erfolgt unter Abspaltung von Kohlensäure. Im folgenden geben wir unsere Versuche, die wir mit $\alpha-\alpha'$-Lutidon und mit Carbostyril ausgeführt haben.

k) $\alpha-\alpha'$-Lutidon.

Diese Verbindung, welcher die Formel



zugeschrieben wird, haben wir uns nach den Angaben von Haitinger[1]) aus Dehydracetsäure bereitet.

Lutidon (1 Mol.) und Phenylcyanat (1 Mol.) wurden unter Zusatz von Benzol in der Wasserbadkanone erhitzt. Hierbei wurde beobachtet, dass die Menge des ungelösten Lutidons immer mehr abnahm. Nach mehreren Tagen war im Rohr eine klare Flüssigkeit enthalten. Rascher wurde dieser Punkt erreicht, wenn die Erhitzung bei 150° vorgenommen wurde. Ob nun auf die eine oder die andere Weise erhitzt worden war, stets war in den Röhren ein bedeutender Druck zu beobachten. Der Röhreninhalt wurde eingedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, wobei nur wenig ungelöst blieb.

[1]) Diese Berichte XVIII, 452.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieben grosse, tafelförmige Krystalle, die mehrmals aus Benzol umkrystallisirt wurden. Den Schmelzpunkt beobachteten wir bei 144°. Die Analyse zeigte, dass ein Körper von der Formel $C_{13}H_{14}N_2$ vorlag.

I. 0.1653 g gaben 0.4754 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser.

II. 0.1302 g gaben 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 722 mm Druck.

III. 0.1818 g gaben 17.6 ccm feuchten Stickstoff bei 24.5° und 720 mm Druck.

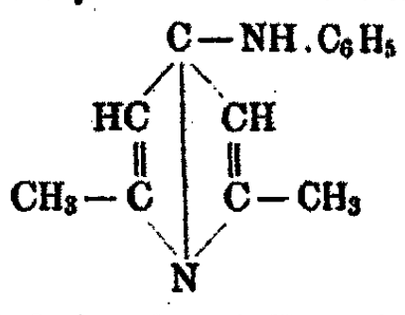
	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$
C	78.43	—	—	78.79 pCt.
H	7.04	—	—	7.07 »
N	—	14.12	14.14	14.14 »

Der Körper zeigte die Eigenschaften einer starken Base. Aus der Lösung in Salzsäure fällte Platinchlorid einen aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag, der zuerst bei 204°, nach dem Umkrystallisiren und Trocknen bei 229° schmolz.

0.2334 g der bei 110° getrockneten Verbindung gaben 0.0565 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{14}N_2, HCl)_2PtCl_4$
Pt	24.20	24.13 pCt.

Die Verbindung $C_{13}H_{14}N_2$ ist unzweifelhaft identisch mit dem Phenylamidolutidin von Conrad und Epstein[1]), welches nach seiner Bildungsweise aus γ-Chlorlutidin und Anilin die Formel



besitzt. Zwar geben Conrad und Epstein den Schmelzpunkt der Base etwas höher, bei 150°, an, während sie als Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes 209° anführen, doch dürfte dieser Unterschied wohl auf einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung unseres Präparates beruhen. Der von uns erhaltene Körper zeigt die von Conrad und Epstein angegebene Farbenreaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure, auch spricht für das Vorliegen von Phenylamidolutidin das analoge Ergebniss unserer Versuche mit Carbostyril.

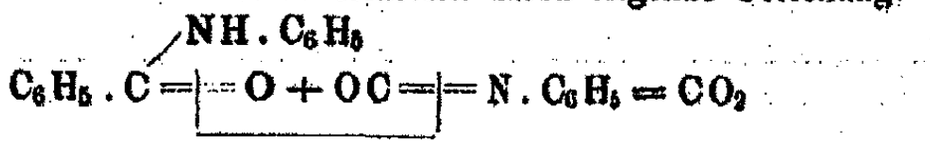
Die Entstehung des Phenylamidolutidins erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_9NO + C_7H_5NO = CO_2 + C_{13}H_{14}N.$$

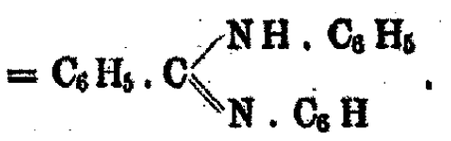
---

[1]) Diese Berichte XX, 165.

Dass Phenylcyanat unter Kohlensäureabspaltung reagiren kann, ist nichts Neues. Kühn[1]) hat beobachtet, dass es auf Benzanilid unter Bildung von Benzenyldiphenylamidin und Abspaltung von Kohlensäure einwirkt. Er erklärt diese Reaction durch folgende Gleichung:



$$C_6H_5 . C(NH . C_6H_5) = O + OC = N . C_6H_5 = CO_2$$



$$= C_6H_5 . C(NH . C_6H_5)(N . C_6H)$$

Darnach soll also die Carbonylgruppe des Cyanats mit einem Carbonylsauerstoff austreten, während die Stelle dieses Sauerstoffatoms durch den Phenylimidrest $C_6H_4 . N =$ besetzt wird. In unserm Fall ist aber nicht dieser Rest, sondern der Rest $C_6H_5 . NH -$ eingetreten. Wie das Wasserstoffatom an den Stickstoff gekommen ist, lässt sich vorläufig noch nicht erklären.

Ein Aufschluss über die Constitution des Lutidons ist durch die Phenylcyanatreaction nicht erzielt worden.

l) Carbostyril.

Wir bereiteten das Carbostyril nach Erlenmeyer's Methode durch Erhitzen von Chinolin mit Chlorkalklösung. Die Einwirkung des Phenylcyanats wurde in der Weise vorgenommen, dass die beiden Körper (gleiche Moleküle) mit Benzol auf 220° erhitzt wurden. Bei niedrigerer Temperatur scheint keine Reaction zu erfolgen. In den Röhren war starker Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde eingedampft und dann mit wenig Benzol aufgenommen. Hierbei hinterblieb stets unangegriffenes Carbostyril. Beim Eindunsten der Benzollösung schieden sich weisse Nädelchen ab, während in der Mutterlauge klebrige Schmieren zurückblieben. Die weisse Substanz, die basischen Charakter besass, wurde durch Lösen in Salzsäure, Filtration der Lösung und Ausfällen mit Ammoniak von geringen Mengen nichtbasischer Verunreinigungen befreit und nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 150°. Die Analysen, die mit Präparaten mehrerer Darstellungen unternommen wurden, stimmten auf die Formel $C_{22}H_{17}N_3O$.

I. 0.1059 g gaben 0.3296 g Kohlensäure und 0.0501 g Wasser.
II. 0.1292 g gaben 0.3682 g Kohlensäure und 0.0561 g Wasser.
III. 0.1315 g gaben 0.3755 g Kohlensäure und 0.0585 g Wasser.
IV. 0.1273 g gaben 0.3611 g Kohlensäure und 0.0592 g Wasser.
V. 0.0729 g gaben 8.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 722 mm Druck.
VI. 0.1246 g gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 714 mm Druck.

[1]) Diese Berichte XVIII, 1476.

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für $C_{22}H_{17}N_3O$
C	77.14	77.71	77.87	77.36	—	—	77.87 pCt.
H	5.26	4.80	4.94	5.07	—	—	5.01 »
N	—	—	—	—	12.79	12.51	12.39 »

Das Vorhandensein starken Druckes in den Röhren sprach dafür, dass die Einwirkung von Phenylcyanat auf Carbostyril, wie die Einwirkung auf Lutidon, unter Kohlensäureabspaltung vor sich gegangen war. An Stelle eines Körpers $C_{15}H_{12}N_2$, der nach der Analogie mit dem Lutidonversuch zu erwarten war, hatte sich aber die Base $C_{22}H_{17}N_3O$ gebildet. Die Zusammensetzungsdifferenz zwischen diesem thatsächlich entstandenen Körper und dem zu erwartenden beträgt C_7H_5NO, das ist die Formel des Phenylcyanats. Man kann daher annehmen, dass zunächst die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2$ entstanden war, die sich aber sofort mit Phenylcyanat zu $C_{22}H_{17}N_3O$ vereinigte. Die Bildung des letzteren zerfällt demnach in folgende zwei Phasen:

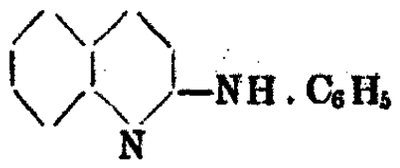
1) $$C_9H_7NO + C_6H_5.NCO = CO_2 + \begin{matrix} C_9H_6N \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}.$$

2) $$NH\begin{matrix} \diagup C_9H_6N \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5.NCO = N\begin{matrix} \diagup C_9H_6N \\ -CONH.C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}.$$

Die Verbindung $C_{22}H_{17}N_3O$ wäre demnach α-Chinolyldiphenylharnstoff. Um dies zu beweisen, wurde die Substanz mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt. Hierbei musste, die oben angegebene Formel als richtig vorausgesetzt, Kohlensäure, Anilin und eine Base $C_{15}H_{12}N_2$ als Spaltungsproduct erhalten werden:

$$N\begin{matrix} \diagup C_9H_6N \\ -CONH.C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = CO_2 + H_2N.C_6H_5 + NH\begin{matrix} \diagup C_9H_6N \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}.$$

Die erwartete Verbindung $NH<\begin{matrix} C_9H_6N \\ C_6H_5 \end{matrix}$, deren nähere Constitution durch das Schema

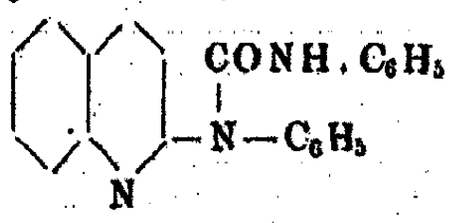


auszudrücken ist, ist bereits bekannt. Sie ist das Phenylchinolinamin von Friedländer und Weinberg[1]), das dieselben durch Einwirkung von Anilin auf α-Chlorchinolin dargestellt haben.

Das Resultat der Spaltung mit Salzsäure war folgendes: In der Säure war Anilin gelöst, sowie eine feste Base. Diese wurde nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist und Auswaschen mit Ligroïn in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 98° erhalten. Diese Eigenschaften kommen auch dem Phenylchinolinamin zu, so dass an der

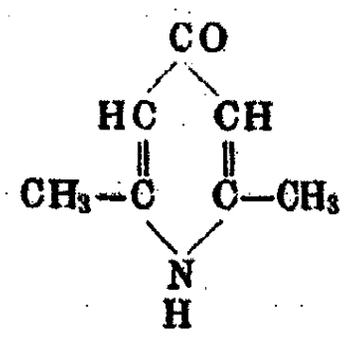
[1]) Diese Berichte XVIII, 1532.

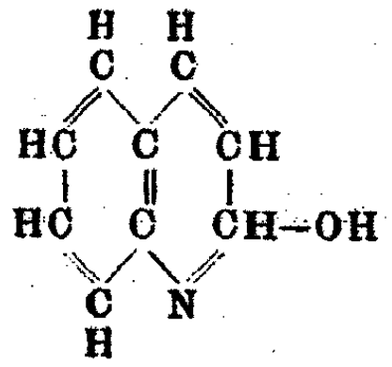
Identität des Spaltungsproductes mit dieser Base nicht zu zweifeln ist. Damit ist nachgewiesen, dass der bei 150° schmelzende Körper, das Hauptproduct der Einwirkung von Phenylcyanat auf Carbostyril α-Chinolyldiphenylharnstoff,



ist.

Die Constitution des Carbostyrils ist durch diese Versuche nicht aufgeklärt. Eine Schlussfolgerung aber kann man doch aus ihnen ziehen. Lutidon und Carbostyril zeigen das gleiche abnorme Verhalten gegen Phenylcyanat, was auf gleichartige Constitution deutet. Betrachtet man aber die Formeln, die man heutzutage gewöhnlich den beiden Körpern zuschreibt,





so ist von gleichartiger Constitution nichts wahrzunehmen. Es wird daher die eine oder die andere Formel zu modificiren sein, oder, verallgemeinert, man muss α- und γ-Oxypyridinen analoge Formeln zutheilen.

m) Isatin.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf Isatin ist bereits vor mehreren Jahren von Gumpert[1]) in E. v. Meyer's Laboratorium untersucht worden. Gumpert erhielt ein Additionsproduct, das Carbanilidoisatin, $C_{15}H_{10}N_2O_3$, welches beim Behandeln mit Alkalien in die Carbanilidoisatinsäure, $C_{15}H_{12}N_2O_4$, überging.

Wir haben diese Versuche nach den Angaben Gumpert's ausgeführt und sind zu denselben Resultaten gelangt. Das Carbanilidoisatin lieferte beim Behandeln mit Alkalien eine Säure, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Carbanilidoisatinsäure zeigte.

0.2409 g gaben 22.9 ccm feuchten Stickstoff bei 22.5° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$
N	10.19	9.89 pCt.

Da das Carbanilidoisatin durch Alkalien in ein Derivat der Isatinsäure übergeführt wird, so muss es als Abkömmling des sog. Pseudo-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 283.

isatins aufgefasst werden, und Gumpert theilt ihm dem entsprechend die Formel $C_6H_4\begin{cases}CO\\ \diagup\diagdown\\ N.CONH.C_6H_5\end{cases}CO$ zu, während er die Carbanilidoisatinsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\ NH.CONH.C_6H_5\end{matrix}$ formulirt. Für das Isatin selbst hält er aber noch an der Lactimformel $C_6H_4\begin{cases}CO\\ \diagup\diagdown\\ N\end{cases}C-OH$ fest. Um die Entstehung des Carbanilidokörpers von obiger Formel zu erklären, muss er annehmen, bei der Entstehung desselben erfolge eine Umlagerung, wie sie v. Baeyer bei der Bildung des Acetylisatins annimmt. Eine solche Umlagerung ist aber bei der Einwirkung von Phenylcyanat schwer zu erklären. Vielmehr wird man schliessen müssen, dass, wenn bei dieser Reaction ein Derivat des Lactams $C_6H_4\begin{cases}CO\\ \diagup\diagdown\\ NH\end{cases}CO$ entsteht, dem Isatin selbst diese Lactamformel zukommt.

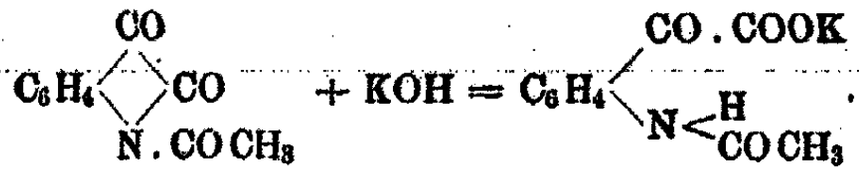
Die Gründe, welche für die Lactimformel des Isatins vorgebracht worden sind, können kaum als zwingende bezeichnet werden. Dass die Entstehung des Sauerstoffäthers aus dem Silbersalz beweisend für die Constitution ist, hat schon A. Michael [1]) bestritten. Legt man die neuen Anschauungen über die Natur der Lösungen von Elektrolyten zu Grunde, so erklärt sich die Entstehung des Sauerstoffäthers, auch wenn man von der Lactamformel ausgeht, sehr einfach. Das Silbersalz wird aus einer Lösung von Isatin in Aetzkali gefällt. Zunächst hat sich also Isatinkalium gebildet, wie es durch folgende Gleichung erklärt wird:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ \diagup\diagdown\\ NH\end{cases}CO + K + OH = C_6H_4\begin{cases}CO\\ \diagup\diagdown\\ N\end{cases}C-OK + HOH.$$

Im Isatinkalium, das sich nicht mehr von dem Lactam ableitet, wird durch doppelte Umsetzung das Kalium durch Silber ersetzt, es ist demnach die Formel des Silbersalzes, $C_6H_4\begin{cases}CO\\ \diagup\diagdown\\ N\end{cases}C-OAg$. Aus diesem entsteht mittelst Jodäthyl der Aether, $C_6H_4\begin{cases}CO\\ \diagup\diagdown\\ N\end{cases}C-OC_2H_5$.

[1]) Journ. für pract. Chem. [2] 37, 513.

Als Beweis für die Lactimformel wird angeführt, dass die vom Lactim derivirenden Körper bei der Behandlung mit Alkalien zunächst in Isatinsalze übergehen, welche erst bei weiterer Einwirkung unter Wasseraufnahme in Salze der Isatinsäure verwandelt werden. So liefert der Aether, bei der Einwirkung von Kali zunächst Isatinkalium, das weiter in isatinsaures Kalium, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,COOK\\NH_2\end{matrix}$, übergeht. Die Derivate des Lactams gehen bei der gleichen Behandlung, ohne erst ein Salz des Isatins zu bilden, direct in Salze substituirter Isatinsäuren über. Das Acetylisatin z. B. erleidet bei Einwirkung von Aetzkali direct folgende Veränderung:



Es entsteht demnach das Kalisalz der Acetylisatinsäure.

Dieses verschiedenartige Verhalten der Sauerstoff- und Stickstoffäther dürfte aber wohl nur den Schluss zu ziehen gestatten, dass erstere viel weniger beständig sind, als letztere. Die substituirenden Reste sind an den Sauerstoff loser gebunden, als an den Stickstoff. Ein Beweis für die Constitution dürfte hierin kaum zu erblicken sein.

Dass das Acetylpseudoisatin gelb gefärbt ist, das Aethylisatin, , aber, wie das Isatin selbst, roth, dürfte auch nicht als Stütze der Lactimformel anzusehen sein. Die verschiedene Färbung der beiden Verbindungen ist jedenfalls nicht durch die verschiedene Constitution der Kerne verursacht, sondern durch die verschiedene Natur des Acetyl- und des Aethylrestes. Das Aethylpseudoisatin, , das gleich der Acetylverbindung vom Lactam derivirt, ist ebenso wie das vom Lactim abgeleitete Aethylisatin roth gefärbt.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

41. Otto Hecht: Ueber Propylsenföl und neue Thioharnstoffe.

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

Bei Wiederaufnahme der vor einigen Jahren von Wunderlich[1]) in meinem Laboratorium angefangenen Untersuchung über Carbamincyamide (Cyanharnstoffe) und Thiocarbamincyamide (Cyanthioharnstoffe) schien es mir meine nächste Aufgabe zu sein, die von Wunderlich an einer verhältnissmässig kleinen Zahl von Verbindungen beobachteten interessanten Reactionen an einem grösseren Material auf ihre Allgemeingiltigkeit zu prüfen und hierdurch die beiden neuen Verbindungsklassen näher zu charakterisiren, als es bisher geschehen ist. Für diesen Zweck wurde unter anderm das bisher noch nicht beschriebene *n*-Propylsenföl dargestellt, wobei es nahe lag, auch einige Propylthioharnstoffe zu untersuchen. Zum Vergleich und zur Ausfüllung der auf diesem Gebiet noch vorhandenen Lücken wurden endlich auch substituirte Thioharnstoffe mit anderen Alkylen bereitet. Indem ich mir vorbehalte, über die aus verschiedenen Senfölen bereits gewonnenen Cyanthioharnstoffe demnächst zu berichten, veröffentliche ich heute einstweilen die Beschreibung der vorerwähnten, gleichsam als Nebenprodukte erhaltenen Verbindungen.

I. *n*-Propylsenföl, Propylthioharnstoffe und Dipropylharnstoff.

Das hierzu nöthige Propylamin versuchte ich anfangs nach A. W. Hofmann's Methode aus Butyramid zu bereiten. Die dazu verwendete, von Kahlbaum bezogene »reine« Buttersäure siedete zum grössten Theil zwischen 158° und 162°. Die Ueberführung des buttersauren Ammoniums in Butyramid geht bei zweistündigem Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 210° leicht und mit sehr guter Ausbeute vor sich. Indessen zeigte das Amid weder constanten Schmelzpunkt, noch constanten Siedepunkt. Bei der Destillation ging es grösstentheils zwischen 200° und 225°, eine nicht unerhebliche Menge erst zwischen 225° und 230° über. Der Schmelzpunkt wurde bei verschiedenen Proben zwischen 90° und 113° gefunden, während zum Vergleich aus Buttersäure-Aethylester und Ammoniakwasser dargestelltes, in grossen, dünnen, anscheinend rechteckigen, wasserhellen Blättern krystallisirendes Butyramid den richtigen Schmelzpunkt 115° zeigte.

Bei der Behandlung des Butyramids mit Brom und Natronlauge konnte ich die von Hofmann erhaltene gute Ausbeute an Propylamin

[1]) Diese Berichte XIX, 448.

nicht erreichen; ich erhielt nicht ganz die Hälfte der theoretischen Menge. Schlimmer aber war, dass das so bereitete Propylamin selbst nach sorgfältigster Entwässerung über Kaliumhydroxyd und Baryt keinen auch nur annähernd constanten Siedepunkt besass. Es destillirte von 47° bis 75° und war augenscheinlich ein Gemenge homologer Amine, so dass auf die Verwendung dieses Productes zu Synthesen verzichtet werden musste. Daran ist selbstverständlich nicht die Hofmann'sche Methode, sondern die Unreinheit der angewandten Buttersäure schuld, und ich theile diese Erfahrung nur deshalb mit, weil sie abermals lehrt, dass die (blos durch fraktionirte Destillation gereinigte) sogenannte »reine« Buttersäure noch sehr erhebliche Mengen homologer Säuren enthält und daher zu synthetischen Untersuchungen nicht ohne weiteres verwendbar ist.

Nach diesem Misserfolg wurde Propylamin verwendet, welches in der Kahlbaum'schen Fabrik aus Propylbromür und Ammoniak dargestellt war und sich durch seinen constanten Siedepunkt (47,5° unter 748 mm Druck) und auf Grund der Analyse seines Platinchloriddoppelsalzes als rein erwies. Die Vereinigung des Amins mit Schwefelkohlenstoff geschah in der von Rudnew vorgeschlagenen Weise. Das Amin wurde mit dem doppelten Gewicht wasserfreien Aethers gemischt, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt und allmählich mit dem in kleinem Ueberschuss abgewogenen Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction versetzt. Dabei scheidet sich das propyldithiocarbaminsaure Propylammonium als schneeweisse krystallinische Masse aus, welche nach Verdunsten des Aethers an der Luft rein zurückbleibt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, noch leichter in absolutem Alkohol und krystallisirt beim Abkühlen der letzteren Lösung durch eine Kältemischung in wasserhellen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche nach kurzem Verweilen im Exsiccator bei ungefähr 102° unter Zersetzung schmelzen. Es riecht übrigens schon im frischen Zustand schwach nach Senföl und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren im Exsiccator, weshalb auf eine Analyse desselben verzichtet wurde.

Zur Ueberführung in Senföl wurde das propyldithiocarbaminsaure Propylammonium in Alkohol gelöst und unter kräftigem Umschütteln mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid in concentrirter wässeriger Lösung versetzt. Es entstand ein voluminöser, gelblicher Niederschlag des Quecksilbersalzes, welcher bei der nun folgenden Destillation im Dampfstrom sich in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelte. Das Senföl schwimmt grösstentheils auf dem überdestillirten Wasser; ein kleiner Theil kann noch durch Ausschütteln des letzteren mit Aether gewonnen werden. Die Ausbeute war nicht sehr befriedigend; sie betrug bei verschiedenen Darstellungen im Durchschnitt nur 42 pCt. der theoretischen Menge. Zum Theil

erklärt sich das durch die gleichzeitige Bildung von Dipropylthioharnstoff, zum Theil aber auch durch die Entstehung schmieriger Nebenproducte, welche beim Schwefelquecksilber zurückbleiben. Das mit Wasser gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Senföl wurde durch fractionirte Destillation vollständig gereinigt.

1. Das **Propylsenföl**, $C_3H_7 . N : CS$, ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von Senfölgeruch, etwas leichter als Wasser und darin nur wenig löslich. Die bei 0° und beim Siedepunkt des Wassers mit dem Pyknometer ausgeführte Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab folgende Resultate:

$$d\,\frac{0}{0} = 0.9909;\quad d\,\frac{99.4}{0} = 0.89237;\quad d\,\frac{99.4}{99.4} = 0.9304.$$

Bei —15° wird das Propylsenföl nicht fest, bleibt vielmehr vollkommen dünnflüssig; auch das Allylsenföl scheint noch nicht fest erhalten worden zu sein. Der Siedepunkt wurde unter 743 mm Druck bei 152.7° gefunden, also ungefähr 2° höher, als der des Allylsenföls (150.7° unter 728.9 mm nach Kopp). Das Propylsenföl ist mischbar mit Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Petroleumäther.

I. 0.1900 g Substanz gaben 0.3300 g Kohlensäure und 0.1245 g Wasser.
II. 0.1815 g Substanz gaben 0.4205 g Baryumsulfat.
III. 0.1844 g Substanz gaben 0.4235 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C_4	47.5	47.4	—	—	pCt.
H_7	6.9	7.3	—	—	»
N	13.9	—	—	—	»
S	31.7	—	31.7	31.6	»
	100.0				

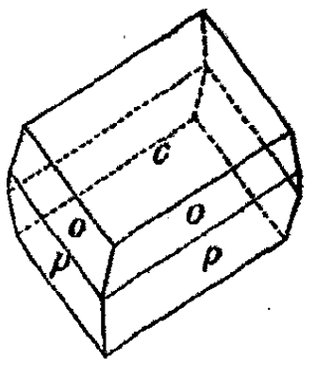
2. **Propylthioharnstoff**, $C_3H_7NH . CS . NH_2$, aus Propylsenföl und Ammoniakwasser bei gewöhnlicher Temperatur bereitet. Nach 12 Stunden hatte sich das Senföl vollständig gelöst. Die Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft und die feste Verbindung durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung erhält man wasserhelle, glasglänzende vierseitige Blättchen, welche Hr. Prof. **Haushofer** in München auf meine Bitte die Güte hatte zu messen. Er theilt darüber folgendes mit:

»Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.3642 : 1 : 1{,}1669$$

$$\beta = 56°\,21'.$$

Tafelförmige Krystalle der Combination: $0P(001) = c$, $\infty P(110) = p$; an wenigen Krystallen war auch die Fläche $-P(111) = o$ vereinzelt zu beobachten.



Gemessen:

$p : o = (110)\ (00\bar{1}) = *111^0\ 29'$

$p : p = (110)\ (1\bar{1}0) = *\ 82^0\ 44'$

$o : o = (111)\ (00\bar{1}) = *140^0\ 45'$.

Die Ebene der optischen Axen liegt in dor Symmetrieebene; im Konoskop erscheint auf der Fläche o im spitzen Winkel β der äusserste Theil eines Axenbildes.«

Der Propylthioharnstoff schmilzt unzersetzt bei 110°. Er löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

0.1994 g Substanz gaben 0.2975 g Kohlensäure und 0.1552 g Wasser.

Ber. für $C_4H_{10}N_2S$		Gefunden
C	40.7	40.7 pCt.
H	8.5	8.6 »

3. *s*-Methylpropylthioharnstoff, $CH_3NH.CS.NHC_3H_7$, aus Methylsenföl und Propylamin einerseits, aus Propylsenföl und Methylamin andererseits bereitet. Beide Darstellungsweisen liefern völlig identische Producte.

Bei der Darstellung dieses und der folgenden dialkylirten Thioharnstoffe wurde stets das Senföl mit 1 bis 2 Vol. Alkohol verdünnt und das Amin in berechneter Menge allmählich zugefügt. Methyl- und Aethylamin kamen in 33procentiger wässeriger Lösung, die übrigen in reinem Zustand zur Verwendung. Sie waren durch Analyse ihrer Platinchloridverbindungen, die höher siedenden auch durch Siedepunktsbestimmung auf ihre Reinheit geprüft. Der Methylpropylthioharnstoff blieb beim Verdampfen des Alkohols sofort krystallinisch zurück und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, mit wenig Alkohol versetztem Wasser leicht ganz rein erhalten. Er bildet dann wasserhelle, glasglänzende Krystallblättchen, welche bei 79° unzersetzt schmelzen. In kaltem Wasser ist er schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus gut. Sehr leicht löst er sich in Alkohol, Holzgeist, äusserst leicht in Aceton, Chloroform, leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In warmem Petroleumäther ist er nur in Spuren löslich und fällt beim Erkalten als schwache Trübung vollkommen wieder aus.

0.2113 g Substanz gaben 0.3508 g Kohlensäure und 0.1750 g Wasser.

Ber. für $C_5H_{12}N_2S$		Gefunden
C	45.5	45.3 pCt.
H	9.1	9.2 »

4. *s*-Aethylpropylthioharnstoff, $C_2H_5NH.CS.NHC_3H_7$, aus Aethylsenföl und Propylamin einerseits, aus Propylsenföl und Aethylamin andererseits. Kleine, weisse Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 52°. In kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem noch leichter löslich, krystallisirt er wegen seines niedrigen Schmelzpunktes

aus Wasser nur schwer, bildet vielmehr ölige Tropfen, welche jedoch krystallinisch werden, wenn man etwas feste Substanz hinzubringt und damit schüttelt. Gegen organische Lösungsmittel verhalten sich dieser und die folgenden disubstituirten Thioharnstoffe, soweit nichts anderes angegeben ist, wie die vorausgehende Verbindung.

0.2090 g Substanz gaben 0.3802 g Kohlensäure und 0.1830 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{14}N_2S$	Gefunden
C	49.3	49.6 pCt.
H	9.6	9.7 »

5. *s*-Dipropylthioharnstoff, $C_3H_7NH.CS.NHC_3H_7$ wurde bei der Darstellung des Propylsenföls als Nebenproduct erhalten. Nachdem das Senföl abdestillirt ist, dampft man die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte wässerige Lösung, welche ausserdem noch Propylammoniumchlorid enthält, ein. Der Harnstoff scheidet sich als Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet er weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 71°. In kaltem Wasser ist er schwer, in heissem leichter löslich.

I. 0.1968 g Substanz gaben 0.3797 g Kohlensäure und 0.1856 g Wasser.
II. 0.1967 g Substanz gaben nach Carius 0.2871 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_7H_{16}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	52.5	52.6	—	pCt.
H	10.0	10.5	—	»
S	20.0	—	20.1	»

6. *s*-Dipropylharnstoff, $C_3H_7NH.CO.NHC_3H_7$. Der entsprechende Thioharnstoff wurde in Alkohol gelöst und mit frisch gefälltem, in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd gekocht. Vermuthlich bilden sich noch andere Entschwefelungsproducte; denn die Ausbeute an Oxyharnstoff war unbefriedigend. Er krystallisirt aus heissem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln und schmilzt unzersetzt bei 105°.

0.1726 g Substanz gaben 0.3644 g Kohlensäure und 0.1758 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{16}N_2O$	Gefunden
C	58.3	57.6 pCt.
H	11.1	11.3 »

7. *s*-Propylallylthioharnstoff, $C_3H_7NH.CS.NHC_3H_5$, sowohl aus Propylsenföl mit Allylamin, wie aus Allylsenföl mit Propylamin dargestellt. Grosse, zarte, wasserhelle Krystallblätter vom Schmelzpunkt 60°, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich.

I. 0.2182 g Substanz gaben nach Carius 0.3278 g Baryumsulfat.
II. 0.1854 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2746 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_7H_{14}N_2S$		Gefunden I.	II.
S	20.3	20.6	20.3 pCt.

8. *s*-Propylphenylthioharnstoff $C_3H_7NH.CS.NHC_6H_5$ aus Propylsenföl mit Anilin, sowie aus Phenylsenföl mit Propylamin dargestellt. Er krystallisirt aus wässerigem Alkohol in wasserhellen, perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 63°. In kaltem und heissem Wasser ist er schwer löslich.

I. 0.2010 g Substanz gaben 0.4571 g Kohlensäure und 0.1408 g Wasser.
II. 0.2112 g Substanz gaben 0.2513 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2S$		Gefunden I.	II.
C	61.9	62.0	— pCt.
H	7.2	7.8	— »
S	16.5	—	16.3 »

II. Sonstige Dialkyl-Thioharnstoffe.

9. *s*-Dimethylthioharnstoff, $CH_3NH.CS.NHCH_3$, aus Methylsenföl und Methylamin, bereits von Andreasch (W. M. 2, 280), jedoch nur als Syrup erhalten. Er krystallisirt beim Umrühren in Zimmertemperatur und bildet dann eine weisse, körnig krystallinische, geruchlose Masse, welche bei 51.5° schmilzt, aber schon von 49° an weich wird. Auch die übrigen von mir untersuchten disubstituirten Thioharnstoffe fangen einen oder einige Grade unter dem eigentlichen Schmelzpunkt an, zusammenzusintern. Als Schmelzpunkt wurde stets die Temperatur angegeben, bei welcher vollständige Verflüssigung eintrat. In kaltem und warmem Wasser ist der dimethylirte Thioharnstoff sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, Chloroform, Aceton; ziemlich schwer dagegen in Aether[1]), Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroleumäther.

0.2054 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4636 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_3H_8N_2S$		Gefunden
S	30.8	31.0 pCt.

10. *s*-Methylallylthioharnstoff, $CH_3NH.CS.NHC_3H_5$, aus Methylsenföl und Allylamin, sowie aus Allylsenföl und Methylamin. Er wurde erst beim Umrühren in einer Kältemischung fest und konnte nicht umkrystallisirt werden. Das Präparat aus Allylsenföl war etwas gelblich, das aus Methylsenföl aber rein weiss. Beide fangen bei 50.5° an zu sintern und schmelzen bei 52°.

0.2231 g Substanz gaben 0.4056 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_5H_{10}N_2S$		Gefunden
S	24.6	25.0 pCt.

[1]) Die ätherische Lösung der verschiedenen untersuchten Thioharnstoffe wird nach kurzer Zeit trübe, während die übrigen Lösungen sich unverändert halten.

11. *s*-Aethylallylthioharnstoff, $C_2H_5NH.CS.NHC_3H_5$, aus Aethylsenföl mit Allylamin und aus Allylsenföl mit Aethylamin dargestellt. Nach der letzteren Methode wurde er vor langer Zeit schon von Hinterberger Ann. 88, 346, jedoch nur syrupförmig erhalten. Er wird nach dem Eindampfen beim Umrühren ziemlich leicht fest und kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden; wenn man nach dem Abkühlen einen Krystall einwirft und umschüttelt. Man erhält dann grosse, wasserhelle, tafelförmige Krystalle, welche bei 45° weich werden und bei 47° schmelzen.

0.2183 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3570 Baryumsulfat.

Ber. für $C_6H_{12}N_2S$	Gefunden
S 22.2	22.4 pCt.

12. *s*-Diallylthioharnstoff, $C_3H_5NH.CS.NHC_3H_5$, aus Allylsenföl und Allylamin. Derselbe wird sehr schwer fest, lässt sich jedoch unter einigem Verlust aus wässerigem Alkohol umkrystallisiren. Auf diese Weise wurde er in grossen, glänzenden, wasserhellen, luftbeständigen Blättern erhalten, welche unzersetzt bei 49.5° schmelzen.

0.2867 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.4327 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_7H_{12}N_2S$	Gefunden
S 20.5	20.7 pCt.

Endlich wurden noch einige Thioharnstoffe aus Piperidin bereitet, welche jedoch, wie ich nachträglich bemerke, schon von anderer Seite beschrieben sind. Ich führe darüber nur soviel an, als zur Ergänzung der bereits vorhandenen Angaben dienen kann.

13. Methylpententhioharnstoff, $CH_3NH.CS.NC_5H_{10}$, aus Methylsenföl und Piperidin, schmilzt nach Gebhardt[1]) bei 125°; ich beobachtete den Schmelzpunkt 129°.

14. Aethylpententhioharnstoff, $C_2H_5NH.CS.NC_5H_{10}$, aus Aethylsenföl und Piperidin. Die Verbindung war schwer zum Erstarren zu bringen und konnte nur als gelbliche, körnige Krystallmasse erhalten werden. Bei 40° fängt sie an zu sintern und schmilzt zwischen 45° und 46°. Dixon[2]), welcher die Verbindung zuerst beschrieben hat, fand den gleichen Schmelzpunkt (44 bis 46.5°) und konnte sie ebenfalls nicht farblos erhalten.

0.2052 g Substanz gaben nach Carius 0.2905 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_8H_{16}N_2S$	Gefunden
S 18.6	19.4 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 3040.
[2]) Diese Berichte XXII, Ref. 750.

15. Phenylpententhioharnstoff, $C_6H_5NH.CS.NC_5H_{10}$, aus Phenylsenföl und Piperidin. Den Schmelzpunkt dieser schön krystallisirenden Verbindung fand ich in naher Uebereinstimmung mit Gebhardt (98°) zu 99°, während Skinner u. Ruhemann[1]) 103 bis 104° angeben.

Zum Schluss noch eine theoretische Bemerkung. Unter den untersuchten Dialkylthioharnstoffen befinden sich 6, welche durch Vertauschung der beiden in Senföl und Amin enthaltenen Alkyle auf zweierlei Weise dargestellt wurden. Stets resultirten identische Producte. Dies hat zwar vor 14 Jahren Weith[2]) schon an einigen Beispielen gezeigt. Zu jener Zeit aber zweifelte noch Niemand daran, dass dem Thioharnstoff die Constitutionsformel $H_2N.CS.NH_2$ zukomme, während gegenwärtig statt oder neben dieser auch die Formel $H_2N.C(SH):NH$ für wahrscheinlich gehalten wird. Im Falle die letztere Formel auch für substituirte Thioharnstoffe Geltung haben sollte, müsste man erwarten, dass durch Vereinigung eines Senföls ANCS mit einem Amin $A'NH_2$ einerseits, des Senföls A'NCS mit dem Amin ANH_2 andererseits nicht identische, sondern isomere Verbindungen entstehen.

$$\text{I. } ANCS + H_2NA' = AN:C(SH).NHA';$$
$$\text{II. } A'NCS + H_2NA = ANH.C(SH):NA'.$$

Dabei ist von der Möglichkeit, dass auch das Alkyl sich mit dem Schwefel verbinden könnte, noch ganz abgesehen. Für die Bildung solcher isomerer Thioharnstoffe bietet vorliegende Untersuchung keinerlei Anhaltspunkte und ist insofern ein weiterer Beleg dafür, dass wenigstens die substituirten Thioharnstoffe wirkliche Thiocarbamide sind.

Herrn R. Groenke, welcher mich bei dieser Untersuchung mit Eifer und Sachkenntniss unterstützt, insbesondere die sämmtlichen Analysen selbständig ausgeführt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Würzburg, den 1. Februar 1890.

---

[1]) Journal of the chem. soc. 53, 558.
[2]) Diese Berichte VIII, 1523.

42. O. Loew: Darstellung eines sehr wirksamen Platinmohrs.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Der nach verschiedenen Methoden dargestellte Platinmohr zeigt bekanntlich grosse Unterschiede seiner Wirksamkeit, was mit dem Grade der Vertheilung zusammenhängt. So wirkt das mit Zink und Salzsäure dargestellte Präparat schwächer als das mit alkalischer Dextroselösung hergestellte, und dieses wieder schwächer als das mittelst Alkohol aus schwefelsaurem Platinoxyd gefällte. Aus den Versuchen von Döbereiner ergiebt sich für diese drei Producte ein Wirkungsverhältniss von 1 : 1.8 : 2.6.

Da ich ein recht wirksames Präparat nöthig hatte, suchte ich nach einer neuen, leicht auszuführenden Darstellungsmethode und kann nach Anstellung vieler Versuche folgenden Weg als sehr zufriedenstellend empfehlen.

50 g Platinchlorid werden in wenig Wasser gelöst (zu 50—60 ccm), dann mit 70 ccm eines 40—45procentigen Formaldehyds [1]) gemischt und allmählich und unter guter Kühlung 50 g Aetznatron gelöst im gleichen Gewicht Wasser zugefügt; der grösste Theil des Metalls wird sofort abgeschieden. Filtrirt man nach 12 Stunden auf dem Saugtrichter ab, so geht eine gelbliche Lösung durch das Filter, die beim Kochen noch etwas Metall abscheidet. Wenn aber der grösste Theil der Salze (Chlornatrium und Natriumformiat) ausgewaschen ist, so läuft eine tiefschwarze Flüssigkeit ab, indem von dem äusserst feinen schwarzen Schlamm auffallender Weise sich etwas zu lösen beginnt. Man unterbricht deshalb das Auswaschen, bis ein sich bald in dem abgesaugten Schlamm einstellender Oxydationsprocess beendet ist, worauf das Filtrat farblos abläuft. Der abgesaugte schwarze Schlamm beginnt nämlich, noch feucht auf dem Filter, bald lebhaft Sauerstoff zu absorbiren, die Temperatur steigt auf 36—40°, und unter mehrere Stunden andauerndem knisterndem Geräusch brechen an vielen Stellen kleine Gasblasen hervor. Aus dem feinen Schlamm wird nun eine lockere, poröse Masse, welche bis zur Entfernung jeder Spur Chlornatrium [2]) gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet

[1]) Formaldehyd von 40—45 pCt. Gehalt wird von der chemischen Fabrik Seelze bei Hannover (Merklin & Lösekann) zu dem billigen Preise von 8 Mark das Kilo in den Handel gebracht. Unter diesen Umständen dürfte diesem Körper eine grosse Verwendung prognosticirt werden; man kann z. B. damit hübsche Blei-, Kupfer-, Silber- und Platinspiegel herstellen.

[2]) Nichts schädigt die Wirkung des Platinmohrs mehr, als die Anwesenheit von Chloriden. In sauren Flüssigkeiten bildet sich dann leicht ein die Sauerstoffabsorption hindernder Ueberzug von Platinchlorür. Schon Döbereiner fand, dass der mit Sauerstoff beladene Platinmohr mit Salzsäure bald Platinchlorid und Platinchlorür bildet, wobei das Platin gänzlich unwirksam wird.

wird. Jener schwarze Schlamm enthält jedenfalls mehrere eigenthümliche Platinverbindungen [1]), die durch den Oxydationsvorgang zerstört werden.

Dass eine organische Platinverbindung vorhanden ist, lässt sich bei näherer Prüfung des oben erwähnten schwarzen Filtrats darthun. Wenn man die salzärmeren Portionen der Waschwässer für sich aufsammelt, so lässt sich durch Dialyse der Salzgehalt rasch entfernen. Wenn während dieses Vorganges die Luft möglichst abgehalten wurde, so erhält man eine in sehr dünnen Schichten vollständig durchscheinende, tiefschwarze Flüssigkeit, welche bei Luftabschluss Monate lang unverändert bleibt, bei Luftzutritt aber sich von der Oberfläche beginnend aufhellt, bis zuletzt eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers am Boden liegt. Da die schwarze Lösung beim Versetzen mit etwas Alkohol und Schütteln mit Luft sofort Aldehydgeruch entwickelt, ferner Wasserstoffsuperoxyd äusserst energisch zersetzt, so möchte man den Schluss ziehen, dass hier eine wässrige Lösung elementaren Platins vorliege und eine Analogie zur rothen Lösung elementaren Silbers gegeben sei [2]). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure wird sämmtliches Platin abgeschieden als Mohr, kein Spur Platinoxydul ist in Lösung nachzuweisen. Dennoch liegt kein ganz reines Platin vor. Sättigt man nämlich die schwarze Lösung mit Glaubersalz, so fällt bald unter Hellwerden Platinmohr aus (0.04—0.05 pCt. der Lösung betragend), welcher nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure beim mässigen Erhitzen eine plötzliche Feuererscheinung zeigt, wobei sich Kohlendioxyd und Wasser bildet und ein Gewichtsverlust von 1.53—1.58 pCt. sich ergiebt. Es ist also eine wenn auch geringe Menge organischer Materie vorhanden [3]), und es ist nicht unmöglich, dass diese organische Platinverbindung die Lösung grösserer Mengen elementaren Platins bedingt, indem sich eine Kette von Platinatomen anlagert, so dass es scheint, als sei blosses elementares Platin in Lösung [4]).

Pflanzenphysiologisches Institut in München.

---

[1]) Es wäre nicht unmöglich, dass auch etwas Wasserstoffplatin beigemengt st; die Entwicklung von Wasserstoff, wenn Formaldehyd mit Aetznatron und Platinmohr zusammenkommt, habe ich schon früher beobachtet; diese Berichte XX, 145.

[2]) Siehe Muthmann, diese Berichte XX, 983.

[3]) Auch der mit Aethylalkohol reducirte Platinmohr enthält bekanntlich etwas organische Materie.

[4]) Auch bei Muthmann's rother Lösung elementaren Silbers hat sich bei Untersuchung des niedergeschlagenen Metalls nur 98.8 pCt. Silber ergeben; möglicherweise ist auch hier noch eine geringe Menge organischer Materie vorhanden, welche das Gelöstsein des Silbers bedingt.

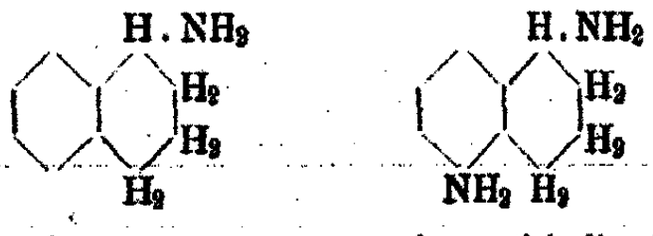
43. Eug. Bamberger: Spaltung des alicyclischen 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamins in seine optisch activen Componenten.

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

15. Mittheilung über hydrirte Naphtylamine.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Unter den hydrirten Naphtalinbasen, welche ich im Lauf der letzten Jahre kennen gelehrt habe, zeichnen sich zwei dadurch aus, dass sie asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten: das alicyclische α-Tetrahydronaphtylamin[1]) und das alicyclische 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin[2]):



Wie nicht anders zu erwarten, erwiesen sich dieselben als optisch inactiv. Denn — zufolge ihrer künstlichen Bildungsweise — stellen sie Verbindungen enantiomorpher Theilmolecüle dar.

Da bei dem heutigen Standpunkte unserer Theorieen jede künstliche Darstellung optisch activer Substanzen von Interesse ist, so versuchte ich die Zerlegung der oben erwähnten Basen in ihre optisch gleich und entgegengesetzt wirksamen Componenten.

Von dem Monamin standen nur wenige Centigramme zur Verfügung; als Versuchsobject diente daher das Diamin. Die Pasteur'sche Methode, welche auf den Löslichkeitsunterschieden von Salzen der Rechts- und Linksweinsäure mit optisch activen Körpern beruht und welche in der Hand von Hrn. Ladenburg zur Synthese[3]) des Coniins geführt hat, bewährte sich auch in unserem Falle.

Ich trug das hydrirte Naphtylendiamin in eine Lösung von Rechtsweinsäure ein, welche die zur Bildung des Bitartrats erforderliche Substanzmenge enthielt. Die Base löste sich sofort darin auf. Nach hinreichendem Eindampfen verdickte sich die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem zähen Syrup, welcher auch nach mehrtägigem Stehen keine Ansätze zur Krystallbildung erkennen liess. Als man aber ein unwägbares Krystallfragment von rechtsweinsaurem Coniin einsäete, begannen nach wenigen Augenblicken prächtig glänzende Nädelchen des sauren weinsauren Salzes hervorzuwachsen, welche sich in kurzer Zeit so vermehrten, dass der Gefässinhalt in einen steifen Krystallbrei verwandelt war. Krystalle und Syrup wurden mit Hilfe der

---

[1]) Diese Berichte XXII, 963.
[2]) Diese Berichte XXII, 944.
[3]) Diese Berichte XIX, 2582.

Saugpumpe so gut als möglich getrennt und die ersteren, nachdem sie auf porösem Porzellan vollends getrocknet waren, in die Base zurückverwandelt. Letztere wurde in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt und das ausfallende Chlorhydrat durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man erhielt es in Form dicker, wasserheller, glasglänzender Prismen.

Dieses Salz erwies sich als linksdrehend[1]), als man es mit dem Laurent'schen Halbschattenapparat prüfte.

c = 3.96 $\alpha = -18'$
d = 1.0105 $t = 17.5^0$
l = 1 dcm

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = -7^0\ 29'\ 50''.$$

Die enantiomorphe, rechtsdrehende Form des alicyclischen Tetrahydronaphtylendiamins war in dem von den Krystallen des Bitartrats abgesaugten Syrup zu suchen. Erst nach wochenlangem Stehen zeigte er Ansätze zur Krystallbildung und nach Verlauf von zwei bis drei Monaten war der gesammte Gefässinhalt in einen Brei glänzender Nadeln verwandelt. Dieselben wurden von wenigen Tropfen Mutterlauge abgesaugt und in der oben angegebenen Weise in das Chlorhydrat übergeführt.

Die prachtvollen Krystalle dieses Salzes drehten die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts.

c = 2.44 $\alpha = 12'$
d = 1.006 $t = 17.5^0$
l = 1 dcm

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = +8^0\ 8'\ 49''.$$

Die correspondirenden Drehungswerthe sind annähernd, nicht genau gleich, da man wegen Mangel an Material sehr verdünnte Salzlösungen benutzen musste und in Folge dessen nur Minuten abgelesen werden konnten.

Die Enantiomorphie der optisch entgegengesetzt sich verhaltenden Moleküle wird sich jedenfalls auch in entsprechenden krystallographischen Beziehungen nachweisen lassen. Ich bin damit beschäftigt, das dazu erforderliche Krystallmaterial herzustellen.

Auf dem früher[2]) beschriebenen Wege wird man zweifelsohne sowohl vom rechts- als vom linksdrehenden ac. Tetrahydronaphtylendiamin zu den entsprechenden optisch activen ac. Tetrahydro-α-naphtylaminen gelangen.

---

[1]) Die Ablesungen verdanke ich der Freundlichkeit der Hrn. Brehmer und His.

[2]) Diese Berichte XXII, 963.

44. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir [1]) darauf hingewiesen, dass unsere Untersuchungen über die Benziloxime es wünschenswerth erscheinen lassen, ähnliche abnorme Isomerieverhältnisse auch bei Körpern anders constituirter Gruppen aufzusuchen.

In erster Linie erregte unsere Aufmerksamkeit eine kurze Angabe, welche Hell [2]) vor 12 Jahren gemacht hat, dass bei der Einwirkung von metallischem Silber auf α-Bromisobuttersäureester zwei Dicarbonsäuren von der Formel $C_8H_{14}O_4$ entstehen. Bei normalem Verlauf der erwähnten Reaction war die Bildung von Tetramethylbernsteinsäure zu erwarten; es war die Frage, ob jene beiden Säuren als zwei Modificationen der Tetramethylbernsteinsäure zu betrachten seien, oder ob eine derselben das Product einer abnorm verlaufenden Reaction sei und eine andere Constitution besitze.

Die Thatsache, dass die symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, soweit sie näher untersucht worden sind, sämmtlich in zwei isomeren Configurationen bestehen, konnte für die Möglichkeit einer analogen Isomerie auch der vierfach alkylirten Säure sprechen. Indessen erschien uns diese Annahme auf Grund der Anschauungen, zu welchen wir bei unseren Arbeiten über die Oxime der Orthodiketone aus verschiedenartigen Reihen gelangt sind, wenig wahrscheinlich. Wie s. Z. mitgetheilt worden ist, verhalten sich die aromatischen Benzile in Bezug auf die Fähigkeit, isomere Oxime zu bilden, ganz wie das Benzil selbst; Hr. Dr. Stierlin hat dies an den Oximen des *p*-Tolils und des Anisils, Hr. Dr. Hausmann soeben an denen des Mononitrobenzils erwiesen. Im Gegensatz dazu gelang es uns nicht, isomere Dioxime des Diacetyls, des einfachsten »Benzils« der Fettreihe, zu gewinnen. Wir führten das verschiedene Verhalten dieser Körper darauf zurück, dass in dem einen Falle die Substituenten der beiden Kohlenstoffsysteme, C_6H_5 und N.OH, annähernd gleichen Grad von Negativität besitzen, daher auch die weniger begünstigten Configurationen dauernd existenzfähig sein können, während in dem anderen Falle der starke Gegensatz in dem chemischen Charakter der sauren Isonitro- und der indifferenten Methylgruppe das Bestehen isomerer Configurationen neben der bevorzugten verhindert. War diese Erklärung richtig, so liess die Theorie auch nur eine Configuration der Tetramethylbernsteinsäure dauernd existenzfähig erscheinen, da die Substituenten in dieser Verbindung einen noch verschiede-

[1]) Diese Berichte XXII, 2011.

[2]) Diese Berichte X, 2229.

neren Grad der Negativität besitzen, als dies bei dem Dioxim des Diacetyls der Fall ist.

Eine nähere Untersuchung der fraglichen Säuren hat ganz im Sinne unserer Voraussetzung entschieden. Während auf der einen Seite mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, dass beide Säuren in der That dieselbe Zusammensetzung und gleiche Moleculargrösse besitzen, sowie dass beide echte Dicarbonsäuren sind, haben wir uns andrerseits davon überzeugt, dass nur der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure die Constitution einer vierfach methylirten Bernsteinsäure zukommt, während die nicht flüchtige eine Kette von mehr als zwei Kohlenstoffatomen enthält, also kein Derivat der Bernsteinsäure ist.

Bei dieser Untersuchung zeigte es sich, dass es noch sehr an Methoden fehlt, um isomere Dicarbonsäuren der gesättigten Reihe auf ihre Structur zu prüfen. Nach vielen Bemühungen haben wir eine geeignete Methode in der Einwirkung des Broms gefunden.

Wir wurden bei diesen Versuchen von folgender Ueberlegung geleitet: Nach der von Volhard und Zelinsky modificirten Hell-schen Methode der Bromirung lassen sich mit Leichtigkeit beim Arbeiten in offenen Gefässen die α-Wasserstoffatome von Fettsäuren substituiren. Eine tetramethylirte Bernsteinsäure, die gar kein solches Atom besitzt, wird voraussichtlich so kein Bromsubstitutionsproduct liefern, während eine isomere Dicarbonsäure von beliebiger anderer Structur, welche ein α-Wasserstoffatom enthält, nach der Volhard-schen Methode sich mit Leichtigkeit in eine α-Bromfettsäure verwandeln lassen wird. Einen derartigen Gegensatz wird man bei Säuren, die sich nur durch die verschiedene Configuration ihrer Moleküle unterscheiden, nicht erwarten dürfen. Der Versuch hat nun gelehrt, dass unter genau den gleichen Bedingungen die nicht flüchtige Säure glatt in ein Bromsubstitutionsproduct übergeht, während die flüchtige, welche auch nach ihrem ganzen sonstigen Verhalten als Tetramethylbernsteinsäure anzusprechen ist, keine Spur einer bromirten Säure liefert.

Hieraus folgt die Structurverschiedenheit beider Säuren, welche zudem durch eine Reihe weiterer Thatsachen durchaus bestätigt wird.

Wir haben vor Kurzem [1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass die nicht flüchtige Säure als symmetrische $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure aufzufassen sei, und wir hofften, durch Einwirkung von Silberstaub auf β-Bromisobuttersäure die nicht flüchtige Säure synthetisch zu erhalten.

Durch eine gefällige Privatmittheilung von Hrn. N. Zelinsky ist indessen die Durchführung dieses Versuchs für uns unnöthig geworden. Hr. Zelinsky hat nämlich die beiden inactiven, symmetrischen $\alpha\alpha$-Di-

[1]) Diese Berichte XXII, 3005.

methyladipinsäuren, welche die Theorie voraussehen lässt, auf anderem Wege erhalten; die eine derselben schmilzt bei 138—139°, die andere ist flüssig. Beide Substanzen sind also bestimmt verschieden von unserer bei 97° schmelzenden Säure, und letztere darf daher nicht als dimethylirte Adipinsäure aufgefasst werden.

Während also unsere erste Annahme, dass die neben der Tetramethylbernsteinsäure entstehende Säure die Structur:

$$COOH-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-COOH$$

habe, sich nicht bestätigt hat, sprechen unsere weiteren Beobachtungen durchaus dafür, dass dieselbe die Constitution:

$$\begin{array}{l} C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3) \\ | \qquad\qquad\quad | \\ COOH \qquad\quad COOH \end{array}$$

besitzt, also eine α-Trimethylglutarsäure ist.

Die Entstehung einer solchen ist durchaus verständlich. Wie Hell gezeigt hat, zerfällt bei der Entstehung der Säuren ein Theil der angewandten α-Bromisobuttersäure in Bromwasserstoff und Methakrylsäure. Diese letzteren treten aber, nach Fittig und Engelhorn [1]), zu β-Bromisobuttersäure zusammen. Demgemäss wird in dem Gemische sowohl α-, als auch β-Bromisobuttersäure vorhanden sein, deren Moleküle, durch die Einwirkung des Silbers in normaler Weise verkuppelt, α-Trimethylglutarsäure liefern:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CBr \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} BrCH_2 \\ | \\ CH-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + Ag_2 = 2\,AgBr + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C<\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH-CH_3 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

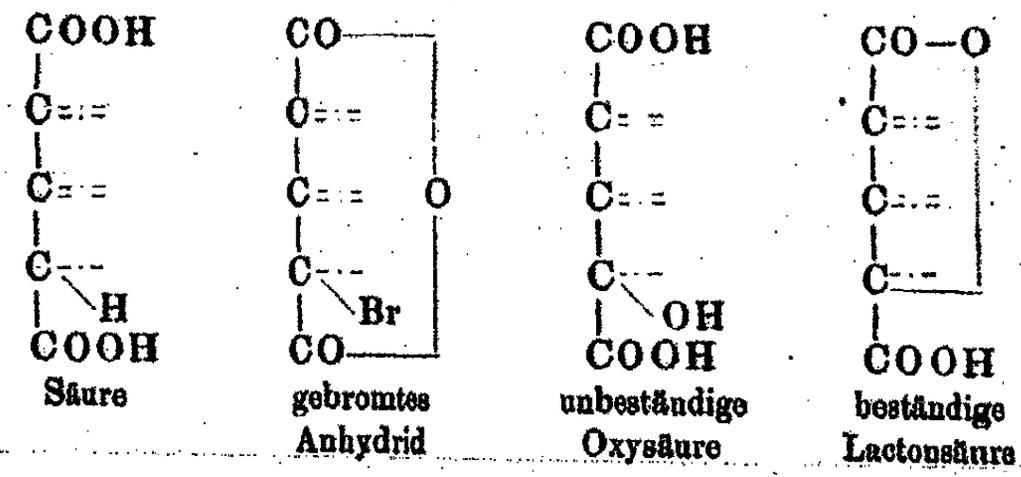
Für diese Auffassung der Säure sprechen im Ferneren die folgenden Beobachtungen:

Das Verhalten der Säure bei der Bromirung nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode beweist, wie schon erwähnt, dass in derselben ein α-Wasserstoffatom vorhanden ist [2]). Dass nun dieses sich an einem Kohlenstoffatome befindet, welches von dem zweiten Carboxyl durch 2, nicht aber durch 1 oder 3 Kohlenstoffatome getrennt ist, ergiebt sich aus folgendem Umstande. Das erhaltene Brom-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 200, 65.

[2]) Die Trimethylessigsäure — die einfachste Fettsäure, welche kein α-Wasserstoffatom enthält — lässt sich nach Versuchen, über welche Hr. Dr. Reformatzky später berichten wird, auf dieselbe Weise nicht in eine bromirte Säure überführen.

derivat lässt sich nur in Gestalt seines wohlcharakterisirten Anhydrids isoliren. Wird dasselbe in Soda gelöst, so verliert es alles Brom und geht in eine Säure über, die sich als einbasische Lactonsäure erweist. Hieraus ergiebt sich für die vorhandene Kohlenstoffkette und die Stellung des α-Wasserstoffatoms das Schema:



Es bleibt daher nur noch ein Zweifel über die Stellung der (in den Formeln weggelassenen) Methylgruppen, deren Platz sich indessen aus der Bildungsweise mit grösster Wahrscheinlichkeit ergiebt. Dass die Säure ein Derivat der Glutarsäure, nicht aber der Adipinsäure ist, folgt auch aus dem Umstand, dass sie leicht, wenn auch nicht mit so auffallender Leichtigkeit wie die isomere tetramethylirte Bernsteinsäure, in ein Anhydrid übergeht. Die Fähigkeit ein Anhydrid zu bilden ist aber bei den Dicarbonsäuren der Bernsteinsäurereihe auf die Bernsteinsäure und Glutarsäure beschränkt. Diese beiden nebst ihren Substitutionsproducten lassen sich bekanntlich in Anhydride überführen, bei der Adipinsäure ist dies nicht möglich [1]).

Nach alle dem halten wir uns für berechtigt, die neben der Tetramethylbernsteinsäure auftretende Säure als Trimethylglutarsäure zu bezeichnen. Eine synthetische Bestätigung werden hoffentlich Versuche erbringen, mit welchen Hr. Dr. Reformatzky im hiesigen Laboratorium zur Zeit beschäftigt ist. Eine Säure von dieser Structur sollte sich nämlich aus Malonsäureester durch Behandlung mit Jodmethyl und Monobromtrimethylessigsäureester unter darauf folgender Verseifung und Abspaltung von 1 Molekül Kohlensäure erhalten lassen. Die dahin zielenden Versuche werden freilich dadurch sehr erschwert, dass die Gewinnung einer gebromten Trimethylessigsäure bisher grosse Schwierigkeiten geboten hat; ob diese überwindlich sind, lässt sich zur Zeit noch nicht bestimmt sagen.

---

[1]) Hr. Dr. Reformatzky konnte, wie wir kürzlich mittheilten (diese Berichte XXIII, 103), selbst durch Einwirkung von Acetylchlorid auf adipinsaures Silber bei 120° kein Anhydrid der Adipinsäure darstellen.

Darstellung der beiden Säuren.

Bei der Darstellung der beiden Säuren folgten wir, mit einigen Abweichungen, dem von Hell in diesem, sowie analogen Fällen eingeschlagenen Wege.

Der angewandte α-Bromisobuttersäureäthylester ging bei einem Druck von 757 mm bis auf wenige Tropfen zwischen 162—163° über, war also völlig rein.

Wir übergehen die zahlreichen Versuche, die wir zur Ermittlung der besten Reactionsbedingungen angestellt haben. Anfangs glaubten wir, dass bei Verarbeitung kleiner Quantitäten günstigere Ausbeuten an den Säuren erzielt würden, als bei Anwendung grösserer Mengen, indessen haben spätere Versuche gezeigt, dass man ohne Verminderung der Ausbeute 200—300 g Ester auf einmal in Arbeit nehmen kann.

Zusatz eines indifferenten Verdünnungemittels, wie Cumol, übt nach unseren Erfahrungen keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaction aus; ebenso ist es gleichgiltig, ob man statt des Aethylesters den Methylester der α-Bromisobuttersäure anwendet.

Auch die freie Säure kann man für die Reaction benutzen; die Tetramethylbernsteinsäure, welche sich wegen ihrer Flüchtigkeit leicht reinigen lässt, erhält man auch auf diese Weise in der üblichen Ausbeute, während die Isolirung und Reindarstellung der nicht flüchtigen isomeren Säure Schwierigkeiten bereitet. Auch ist dieser Weg schon deswegen nicht empfehlenswerth, weil die α-Bromisobuttersäure im Grossen weniger leicht rein darzustellen ist als ihre Ester.

Das Verfahren, bei welchem wir stehen blieben, war folgendes:

3 Theile α-Bromisobuttersäureester wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 2 Theilen bei 140° getrocknetem Silberpulver vermischt. Hierbei stieg schon ohne äussere Wärmezufuhr die Temperatur des Gemenges auf 70—80°. Das Gemisch wurde darauf unter Luftkühlung je nach der angewandten Quantität 6—10 Stunden im Paraffinbad auf 120—130° erhitzt, wobei häufig mit einem Glasstabe umgerührt wurde, um ein Zusammenbacken des Silberschlammes zu verhindern. Alsdann wurde der flüssige Theil des Reactionsproductes abgegossen, und der Rückstand erschöpfend mit Aether extrahirt. Nach Verjagung des Aethers wurde das hinterbleibende Oel mit der abgegossenen Flüssigkeit vereinigt, und letztere, sobald sich grössere Mengen — einige 100 g — angesammelt hatten, der fractionirten Destillation unterworfen.

Aus 100 Theilen Bromisobuttersäureester wurden im Durchschnitt gegen 60 Theile Reactionsproduct erhalten, von denen bei der ersten Destillation reichlich ein Drittel über 200° überging. Mit den in bedeutender Menge entstandenen, niedriger siedenden Reactionsproducten haben wir uns nicht weiter beschäftigt, da dieselben bereits früher

eingehend von Hell und Waldbaur[1]) untersucht worden sind. Erwähnt sei nur, dass die genannten Forscher in diesem Gemenge Bromäthyl, Isobuttersäureäthylester, Methakrylsäureäthylester und Monochlorisobuttersäureäthylester (von einer Verunreinigung des Broms herrührend) nachgewiesen haben, ein Beweis für den complexen Verlauf der Reaction.

Zur weiteren Verarbeitung diente der Antheil des Reactionsproductes, welcher nach mehrfacher Fractionirung zwischen 200 bis 250° überging, davon bei weitem die grösste Menge zwischen 230° bis 240°. Nach Hell und Waldbaur (a. a. O.) siedet das Gemisch der beiden isomeren Säureester bei 238—239°. Durch fortgesetzte Fractionirung die Reinheit unseres Productes zu erhöhen, erwies sich als überflüssig. Durch Digestion des Estergemenges mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade liess sich nur sehr langsam und schwierig eine vollständige Verseifung desselben erzielen, auch zur Trennung beider Säuren war dieses Verfahren nicht recht geeignet, da neben grossen Mengen des Esters der nicht flüchtigen Säure stets auch geringere Quantitäten des isomeren verseift wurden. Dass die beiden isomeren Ester durch Kali mit sehr ungleicher Leichtigkeit zerlegt werden, hat bereits Hell beobachtet.

Das Gemisch wurde daher direct mit starker Bromwasserstoffsäure behandelt, welche nach Hell's Versuchen ein geeignetes Verseifungsmittel dieser Ester ist. Je 20—30 g Estergemisch wurden mit dem gleichen Volum wässeriger Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 vermischt, und die völlig klare, schwach röthlich gefärbte Lösung darauf im Rohr etwa 10 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand aldann aus zwei etwa gleich grossen Flüssigkeitsschichten, von denen die obere grossentheils aus Bromäthyl bestand; in einzelnen Fällen hatten sich aus der wässerigen Schicht Krystalle der flüchtigen Säure sowie ihres Anhydrids abgeschieden.

Das Reactionsproduct wurde mit etwas Wasser verdünnt, mit überschüssiger, fester Soda versetzt und darauf durch Wasserdampf das Bromäthyl und unveränderter Ester abgetrieben. Bemerkt sei, dass bei der erwähnten Art der Verseifung nicht unbeträchtliche Mengen Ester unangegriffen blieben, welche bei erneuter Behandlung mit Bromwasserstoffsäure weitere Quantitäten der Säuren lieferten.

Die Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert und so lange mit Wasserdampf behandelt, als noch merkliche Mengen der flüchtigen Säure übergetrieben wurden. Zum grossen Theil ging dieselbe in Form ihres Anhydrids über, welches sich in flockigen, weissen

---

[1]) Vergl. die Inauguraldissertation von A. Waldbaur: Untersuchungen über die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure und des fein vertheilten Silbers auf den Aethylester derselben. Stuttgart. 1878.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Massen im Kühlrohr ausschied. Zur Gewinnung der Säure wurde das gesammte Destillat mit Kali- oder Natronlauge schwach alkalisch gemacht, durch Digestion das Anhydrid in Lösung gebracht, und die Flüssigkeit stark eingeengt. Auf Zusatz einer Mineralsäure schied sich alsdann die Säure als schweres, weisses Krystallpulver aus; dem Filtrat konnten die letzten Säureantheile durch Aether entzogen werden. Die so erhaltene Säure war völlig rein.

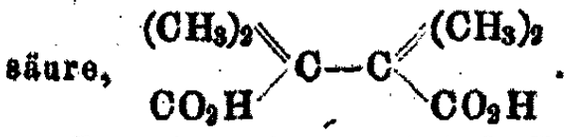
Zur Gewinnung der nicht flüchtigen Säure wurde die mit Wasserdampf behandelte Flüssigkeit mehrfach mit Aether geschüttelt, der ätherische Auszug getrocknet und der Aether verdunstet. Es hinterblieb eine feste Krystallmasse, die von anhaftendem Syrup durch Absaugen und Pressen zwischen Fliesspapier befreit wurde. Grössere Mengen der Säuren wurden am besten durch wiederholtes Auflösen derselben in Alkali und Wiederausfällen, kleinere durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt.

Die Ausbeute an den beiden Säuren lässt zu wünschen übrig, denn dieselbe betrug bei unseren Versuchen, wenn man die Menge des nach einmaliger Behandlung mit Bromwasserstoffsäure wiedergewonnenen Estergemisches in Rechnung bringt, an beiden Säuren zusammen nur etwa 15 pCt. der Theorie. Das in erster Linie erhaltene Säuregemisch enthielt die beiden Säuren ungefähr zu gleichen Theilen, während der unverseift gebliebene Ester bei erneuter Behandlung mit Bromwasserstoffsäure vorzugsweise flüchtige Säure zu liefern scheint.

Die höher siedenden Antheile des durch Einwirkung von Silber auf α-Bromisobuttersäureester erhaltenen Reactionsproductes haben wir bis jetzt nur flüchtig untersucht, da etwaige isomere Modificationen der Tetramethylbernsteinsäure in ihnen nicht zu erwarten waren. Die höheren Fractionen lösten sich nicht mehr klar in starker Bromwasserstoffsäure; aus dem Producte der Verseifung liessen sich verhältnissmässig unbeträchtliche Mengen der flüchtigen Säure isoliren, während die Hauptmasse des Reactionsproductes aus einem nicht flüchtigen, zähflüssigen Oele bestand, in dem sich bei langem Stehen allmählich Krystalle auszuscheiden begannen. Vermuthlich liegt hier ein Gemenge ungesättigter Säuren und complicirterer Condensationsproducte vor.

Tetramethylbernsteinsäure.

Die flüchtige Säure erweist sich ihrem ganzen physikalischen wie chemischen Verhalten nach als das normale Einwirkungsproduct von Silber auf α-Bromisobuttersäure, d. h. als Tetramethylbernsteinsäure,



Besonders charakteristisch für sie ist, wie bereits erwähnt, ihre leichte Flüchtigkeit und die auffallende Neigung zur Anhydridbildung.

Die erstere Eigenschaft stimmt völlig zu der vornehmlich an Kohlenwasserstoffen gemachten Beobachtung, dass eine Anhäufung von Methylgruppen im Molekül einer Verbindung die Flüchtigkeit derselben erhöht. Auch zwischen der Fähigkeit der Anhydridbildung und der Zahl der Methylgruppen besteht, wie wir kürzlich [1]) gezeigt haben, bei zweibasischen Fettsäuren eine ähnliche Beziehung, denn sowohl die tetramethylirte Bernsteinsäure, wie auch die später zu beschreibende trimethylirte Glutarsäure, spalten bei weitem leichter Wasser ab als ihre Muttersubstanzen.

Man braucht die Tetramethylbernsteinsäure nur bis zu ihrem Schmelzpunkt zu erhitzen, um sie in ihr Anhydrid überzuführen. Daher erstarrt die geschmolzene Säure nicht wieder krystallinisch, sondern es hinterbleibt nach dem Erkalten das Anhydrid als zähe Masse. Bei der Destillation verwandelt sie sich vollständig in ihr Anhydrid. Aber auch in Gegenwart von Wasser entsteht bei höherer Temperatur aus der Säure ihr Anhydrid, so z. B., wenn man sie mit concentrirter, wässeriger Salzsäure auf 200° erhitzt. Auch bei der Verseifung des Esters mit Bromwasserstoffsäure entsteht, wie erwähnt, regelmässig Anhydrid.

Der Schmelzpunkt der Säure wechselt mit der Art des Erhitzens; lässt man die Temperatur des Bades rasch bis etwa 180° und dann langsam weiter steigen, so schmilzt die Säure bei 190—192°; erhitzt man rasch, so kann man die Temperatur bis 200° steigern, bevor das Schmelzen eintritt. Sowohl die nur aus Wasser umkrystallisirte, wie die aus ihren Salzen abgeschiedene Säure zeigt den angegebenen Schmelzpunkt; Waldbaur [2]), der den Schmelzpunkt zu 146° angiebt, hat offenbar das Anhydrid der Säure unter Händen gehabt.

Die Säure bildet kurze, baumförmige, verästelte Krystalle. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, mässig leicht in heissem, sowie in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Ligroïn.

Die Analysen der Säuren finden sich in unserer ersten Abhandlung (a. a. O.).

Trimethylglutarsäure.

Die nicht flüchtige, von uns als Trimethylglutarsäure angesprochene Säure weist keine so hervorstechenden Eigenschaften auf wie die eben beschriebene. Man erhält sie aus concentrirter, heisser, wässeriger Lösung in flachen Blättchen, welche constant bei 97° schmelzen (Waldbaur, 94—95°) und beim Erkalten sogleich wieder krystallinisch erstarren. Die Beobachtung Waldbaur's, dass die Verbindung leicht übersättigte Lösungen bildet, können wir bestätigen.

[1]) Diese Berichte XXIII, 101.

[2]) A. a. O. Vergl. diese Berichte X, 2229.

Die Substanz ist auch in kaltem Wasser nicht unerheblich löslich; von den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln wird sie sehr leicht aufgenommen, nur in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn ist sie etwas weniger löslich.

Die Säure lässt sich im Gegensatz zu der Tetramethylbernsteinsäure unzersetzt sublimiren, auch kann man kleine Quantitäten bei raschem Erhitzen ohne Zersetzung überdestilliren. Erhält man jedoch die Säure einige Zeit im Sieden, so spaltet sie gleichfalls Wasser ab und verwandelt sich in ihr Anhydrid.

Moleculargewicht der beiden Säuren.

Um die Isomerie beider Säuren sicher zu stellen, war es wünschenswerth, ihre Moleculargrösse festzustellen. Hr. E. Beckmann hatte die Liebenswürdigkeit, diese Bestimmungen nach der von ihm ausgearbeiteten Siedemethode, und zur Controle auch nach der gewöhnlichen Gefriermethode für uns auszuführen. Wir benutzen diese Gelegenheit, um Hrn. Beckmann auch an dieser Stelle unsern besten Dank für seine freundliche Unterstützung auszusprechen.

Hr. Beckmann theilte uns folgende Werthe mit, welche die Isomerie der Säuren beweisen:

Siedemethode.

Lösungsmittel: Aether; moleculare Erhöhung = 21°.

Substanz	Aether	Procente	Erhöhung	Gefundn. Moleculargewicht	Berechn. Moleculargewicht
		Flüchtige Säure.			
0.1673 g	29.01 g	0.577	0.076	159	174
0.4110 g	—	1.417	0.190	157	
		Nicht flüchtige Säure.			
0.4010 g	29.30 g	1.369	0.166	173	174

Gefriermethode.

Lösungsmittel: Eisessig, vom Schmelzpunkt 16°.10; moleculare Erniedrigung = 39°.

Substanz	Eisessig	Procente	Erniedrigung	Gefundn. Moleculargewicht	Berechn. Moleculargewicht
		Flüchtige Säure.			
0.0935 g	12.78 g	0.732	0.156	183	174
		Nicht flüchtige Säure.			
0.0721 g	14.24 g	0.506	0.112	176	174

Elektrolytische Leitfähigkeit der beiden Säuren.

Wir erwähnten bereits in unserer ersten Notiz, dass nach Bestimmungen, die im Leipziger physikalisch-chemischen Laboratorium ausgeführt worden sind, die beiden Säuren einen sehr bemerkenswerthen Unterschied in ihrer elektrolytischen Leitfähigkeit aufweisen.

Wir theilen nachstehend die von Hrn. Bethmann gefundenen Zahlen mit; die Bedeutung der Buchstaben darf als bekannt vorausgesetzt werden.

Flüchtige Säure.

$\mu_\infty = 348$

v	μ_v	100 k
132.51	64.34	0.0316
265.02	87.64	0.0320
530.04	116.66	0.0318
1060.08	152.20	0.0320
2120.16	191.30	0.0316

K = 0.0320

Nicht flüchtige Säure.

$\mu_\infty = 348$

v	μ_v	100 k
85.32	18.53	0.00352
170.64	25.95	0.00355
341.28	36.27	0.00355
682.56	50.00	0.00353
1365.12	68.48	0.00354

K = 0.00352

Aus den umfassenden Untersuchungen Ostwald's über die elektrolytische Leitfähigkeit organischer Säuren hat sich u. A. ergeben, dass der Eintritt von Alkylen in das Molekül einer Fettsäure das Leitvermögen derselben zu erhöhen pflegt. Gerade an den substituirten Bernsteinsäuren hat man die Richtigkeit dieser Regel in ziemlich weitem Umfange prüfen können und dieselbe bestätigt gefunden, wie die jüngst von Bischoff[1]) gegebene, übersichtliche Zusammenstellung zeigt. Vergleicht man nun die für unsere beiden Säuren ermittelten Werthe von K mit den Zahlen jener Tabelle, so sieht man ein, dass nur die flüchtige Säure eine alkylirte Bernsteinsäure ist. Man hat folgende Reihe:

	K
Bernsteinsäure	0.00665
Paradiäthylbernsteinsäure	0.0245
Antidiäthylbernsteinsäure	0.0343
Flüchtige Säure	0.0320
Nicht flüchtige Säure	0.00352

[1]) Diese Berichte XXII, 1821.

Die elektrolytische Leitfähigkeit der flüchtigen Säure ist fast fünfmal so grosse wie die der Bernsteinsäure, und entspricht ungefähr dem Leitvermögen der Antidiäthylbernsteinsäure. Diese Thatsache liefert ein gewichtiges Argument dafür, dass die flüchtige Säure wirklich Tetramethylbernsteinsäure ist.

Ebenso deutlich weist der für die nicht flüchtige Säure gefundene Werth von K darauf hin, dass diese keine alkylirte Bernsteinsäure ist. Allerdings ist auch bei der Annahme, dass die nicht flüchtige Säure eine Trimethylglutarsäure ist, ihr Leitvermögen auffallend klein, da dasselbe hinter dem der Glutarsäure selbst — K = 0.00475 — beträchtlich zurückbleibt. Indessen muss bemerkt werden, dass jene erwähnte Regel bis jetzt eben nur bei den Bernsteinsäuren ausgedehnte Bestätigung gefunden hat, im Uebrigen aber durchaus nicht ausnahmslos gilt. So ist z. B. nach Ostwald das Leitvermögen der Methylmalonsäure nur etwa halb so gross wie das der Malonsäure, und die Dimethylmalonsäure besitzt sogar eine noch geringere Leitfähigkeit.

Der grosse Unterschied in dem elektrolytischen Leitvermögen der beiden isomeren Verbindungen könnte zu der Vermuthung führen, dass die nur flüchtige Säure wirklich eine Dicarbonsäure sei. Dieser Annahme widerspricht indessen die Leitfähigkeit der Natriumsalze beider Säuren, bei deren Bestimmung Hr. Bethmann folgende Werthe erhielt:

Natriumsalz der Tetramethylbernsteinsäure.

v	μ
32	77.22
64	81.92
128	84.14
256	90.30
512	94.42
1024	98.08

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 98.08 - 77.22 = 20.86 = 2 \times 10.43.$

Natriumsalz der Trimethylglutarsäure.

v	μ
32	76.60
64	81.26
128	85.44
256	88.94
512	92.94
1024	97.46

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 97.46 - 76.60 = 20.86 = 2 \times 10.43.$

Nach den von Ostwald[1]) aufgefundenen Gesetzmässigkeiten geht aus diesen Werthen der Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$ hervor, dass beide Säuren echte Dicarbonsäuren sind.

Anhydrid der Tetramethylbernsteinsäure.

Das Anhydrid der Tetramethylbernsteinsäure gewinnt man am leichtesten durch Destillation oder besser kurzes Kochen der Säure in einem Reagenzglas. Beim Erkalten erstarrt das Anhydrid sofort zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Die nämliche Substanz erhält man, abgesehen von den bereits oben erwähnten Bildungsweisen, wenn man die Säure etwa 1 Stunde mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, und die Flüssigkeit dann auf Eis tropfen lässt. Das Anhydrid scheidet sich hierbei als weisse Krystallmasse aus, die abfiltrirt, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen, im Exsiccator getrocknet, und schliesslich am besten aus heissem Ligroïn umkrystallisirt wird. Man erhält den Körper aus diesem Lösungsmittel in feinen Nädelchen. In derselben Form sublimirt die Substanz.

Frisch sublimirtes oder destillirtes Anhydrid stellt ein schneeweisses, sammetweiches Pulver dar, aber schon nach wenigen Augenblicken beginnt die Masse harzig zu werden, backt zusammen und haftet fest am Glase. Es beruht dies nicht auf Anziehung von Feuchtigkeit, denn dieselbe Verwandlung tritt auch ein, wenn man das Product sofort nach der Destillation in einen Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid bringt.

Der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Substanz, sowie ihres durchdringend campherartigen Geruches wurde bereits früher gedacht.

Das Anhydrid schmilzt bei 147°, und siedet constant bei 230.5° (Faden im Dampf).

Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch eine Analyse bestätigt:

0.2385 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.5356 g Kohlensäure und 0.1649 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{12}O_{13}$	Gefunden
C	61.55	61.27 pCt.
H	7.69	7.68 »

In kaltem Wasser oder kalter Sodalösung ist das Anhydrid kaum löslich; auch die heissen Flüssigkeiten nehmen es nur sehr langsam auf, während es durch Digestion mit einem Alkali ziemlich rasch in Lösung gebracht wird.

---

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. I, 105; II, 901.

Auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich aus diesen Lösungen die bei 190° schmelzende Säure aus. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper sehr leicht löslich; nur von kaltem Ligroïn wird er in spärlichem Maasse aufgenommen.

Anhydrid der Trimethylglutarsäure.

Das Anhydrid der isomeren Säure kann man in ganz analoger Weise entweder durch längeres Kochen der Säure oder durch Behandlung derselben mit Acetylchlorid erhalten. Zumal bei der ersteren Methode muss das erhaltene Product sorgfältig mit Sodalösung gewaschen werden, da es meist noch unveränderte Säure enthält.

Auch diese Substanz krystallisirt man zur Reinigung am besten aus heissem Ligroïn um, aus dem sie sich beim Erkalten fast vollständig in derben, flachen, atlasglänzenden Nadeln wieder ausscheidet.

Die Krystalle schmelzen scharf und constant bei 95—96°; der Siedepunkt des Anhydrids liegt bei 262°. (Faden bis 100° im Dampf.)

0.2159 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4902 g Kohlensäure und 0.1548 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{12}O_3$	Gefunden
C	61.55	61.93 pCt.
H	7.69	7.97 »

Durch Digestion mit Wasser oder Sodalösung wird dieses Anhydrid viel leichter in die zugehörige Säure zurückverwandelt, als das isomere. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind im Uebrigen die gleichen.

Einwirkung von Brom auf Tetramethylbernsteinsäure.

Es ist schon eingangs hervorgehoben worden, dass die beiden Säuren sich in sehr charakteristischer Weise durch ihr Verhalten gegen Brom unterscheiden.

Zu einem innigen Gemisch von 6 g Tetramethylbernsteinsäure und 0.8 g trocknem rothen Phosphor liess man langsam 16 g Brom tropfen. Anfangs rief jeder Tropfen eine lebhafte Feuererscheinung hervor; das Gemisch erwärmte sich stark, verflüssigte sich und reichliche Mengen von Bromwasserstoff entwichen. Lange jedoch bevor die ganze Menge des Broms hinzugegeben war, hörte jede Spur einer Reaction auf. Das Product, welches nicht erstarrte, wurde über Nacht stehen gelassen und darauf unter Luftkühlung längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt; es erfolgte jedoch nur eine schwache Entwicklung von Bromwasserstoff, und das noch in reichlicher Menge vorhandene freie Brom wurde nicht verbraucht. Als das Product nach dem Erkalten auf Eis getropft wurde, schied sich ein gelbroth gefärbtes Oel ab, welches bei längerem Schütteln mit Eiswasser allmählich erstarrte. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wurde das schwach gelbliche Product getrocknet und alsdann aus Ligroïn

umkrystallisirt. Dasselbe erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem campherartigen Anhydrid der flüchtigen Säure: es schmolz bei 197°, war sehr flüchtig, besass den Camphergeruch, wurde rasch harzig, lieferte mit Aetzalkali digerirt eine Lösung, aus der durch Mineralsäuren die bei 190° schmelzende Säure gefällt wurde u. s. w.

Das Anhydrid ist offenbar aus dem zunächst gebildeten Bromid der Tetramethylbernsteinsäure bei der Zersetzung desselben durch Wasser entstanden. Auch bei diesem Vorgange tritt die Neigung der Säure zur Anhydridbildung deutlich zu Tage.

Das Anhydrid ist das Hauptproduct der Reaction. Aus der vom Anhydrid abfiltrirten, stark brom- und bromwasserstoffhaltigen Flüssigkeit liessen sich nur geringe Mengen Tetramethylbernsteinsäure isoliren; irgendwelche bromhaltigen Producte konnten nicht gefunden werden.

Bei dem Versuche, die flüchtige Säure in der beschriebenen Weise zu bromiren, wird also lediglich das Bromid der flüchtigen Säure gebildet, eine Bromirung der Säure tritt jedoch *nicht* ein, *ganz* wie es von einer Säure, welche kein α-Wasserstoffatom enthält, zu erwarten war. Bemerkt sei noch, dass dieser Versuch mehrfach, stets mit demselben Ergebniss, wiederholt wurde.

Einwirkung von Brom auf Trimethylglutarsäure.

Wesentlich anders gestaltet sich die Einwirkung des Broms auf die nicht flüchtige Säure.

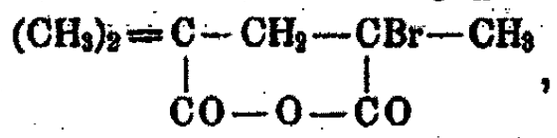
Der Versuch wurde in genau derselben Weise und mit den gleichen Mengen angestellt wie oben angegeben. Anfangs verlief die Reaction wie in dem ersten Falle, doch setzte sich dieselbe, wenn auch schwächer, fort, bis alles Brom eingetropft war. Schon nach kurzem Stehen war die Farbe des Broms fast völlig verschwunden und das anfangs flüssige Reactionsproduct in eine halbfeste, röthlichgelbe Krystallmasse verwandelt. Das Product wurde am nächsten Tage noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei reichlich Bromwasserstoff entwich und die letzten Spuren freien Broms verbraucht wurden. Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse allmählich in gestossenes Eis eingetragen und damit verrieben. Hierbei schied sich in reichlicher Menge ein schwerer, rein weisser Niederschlag aus, der aus hübschen, kleinen Krystallen bestand. Die Substanz war nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Eiswasser völlig rein. Für die Analyse wurde der Körper aus viel heissem Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält ihn auf diese Weise in seideglänzenden Nadeln, welche constant bei 114° schmelzen. Dieselben sublimiren unzersetzt und sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn leicht löslich.

Die Substanz ist bromhaltig, und eine Bestimmung ihres Bromgehaltes nach der Carius'schen Methode ergab, dass dieselbe aus der nicht flüchtigen Säure durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Bromatom unter gleichzeitigem Austritt eines Moleküls Wasser entstanden war.

0.1925 g Substanz gaben 0.1529 g Bromsilber und 0.0001 g Silber.

	Ber. für $C_8H_{11}BrO_3$	Gefunden
Br	34.04	33.84 pCt.

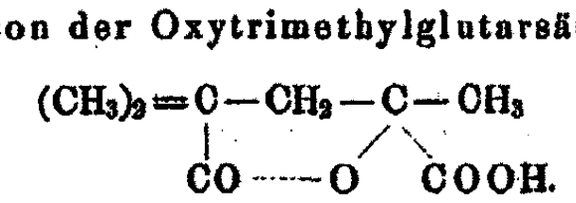
Wie unten gezeigt werden wird, ist dieser Körper als das Anhydrid der α-Bromtrimethylglutarsäure,



aufzufassen. Die nicht flüchtige Säure lässt sich mithin in normaler Weise in das Bromid der einfach gebromten Säure verwandeln, welches durch Wasser nicht in die entsprechende Säure, sondern gleichfalls in das Anhydrid derselben übergeführt wird.

Das wässerige Filtrat, welches man bei der Entstehung des beschriebenen Bromkörpers erhält, wurde mehrfach mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches bald zu schönen Krystallen zu erstarren begann. Dieselben stellen eine neue Säure dar, welche ein weiteres Umwandlungsproduct des gebromten Anhydrids ist. Die Menge dieser Säure war nicht sehr erheblich. Unveränderte Trimethylglutarsäure oder deren Anhydrid konnten unter den Reactionsproducten nicht nachgewiesen werden.

Lacton der Oxytrimethylglutarsäure,



Das Verhalten des bromirten Anhydrids gegen Wasser oder alkalische Flüssigkeiten ermöglicht es, die Constitution desselben und damit auch die der Säure vom Schmelzpunkt 97° mit grosser Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Trägt man das bromirte Anhydrid allmählich in eiskalte Kalilauge ein, so löst sich dasselbe langsam auf. Säuert man darauf unter Vermeidung von Erwärmung an und schüttelt mit Aether aus, so erhält man nicht die zu dem Anhydrid gehörige bromirte Säure, sondern die eben erwähnte bromfreie Verbindung.

Man braucht die allmählich erstarrte Krystallmasse nur zwischen Fliesspapier abzupressen und im Exsiccator zu trocknen, um die Substanz in analysenreinem Zustande zu erhalten.

Eine Analyse ergab, dass der neuen Verbindung die Formel $C_8H_{12}O_4$ zukommt.

0.2219 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4519 g Kohlensäure und 0.1412 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden
C	55.82	55.56 pCt.
H	6.98	7.07 »

Der Körper ist also aus der zu erwartenden bromirten Säure durch Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff hervorgegangen:

$$C_8H_{11}BrO_3 + H_2O = C_8H_{13}BrO_4$$
$$C_8H_{13}BrO_4 - HBr = C_8H_{12}O_4.$$

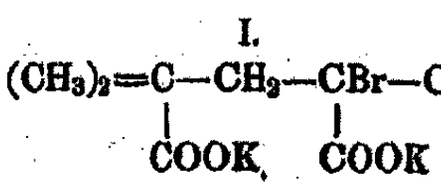
Um zu prüfen, ob durch heisses Alkali etwa auch ein Molekül Kohlensäure aus der bromirten Dicarbonsäure abgespalten wird, wurde 1 g des Anhydrids einige Zeit mit Sodalösung gekocht. Aber auch auf diese Weise entsteht in annähernd quantitativer Ausbeute ohne Bildung irgendwelcher Nebenproducte die gleiche Säure. Auch durch reines Wasser wird aus dem gebromten Anhydrid das Halogen schon bei mässigem Erwärmen herausgenommen.

Die neue Säure ist in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroïn. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Aus einer sehr concentrirten ätherischen Lösung scheidet sich die Säure in wasserhellen, gut ausgebildeten, derben Krystallen aus, welche constant bei 103°—104° schmelzen. Sie lässt sich unzersetzt sublimiren.

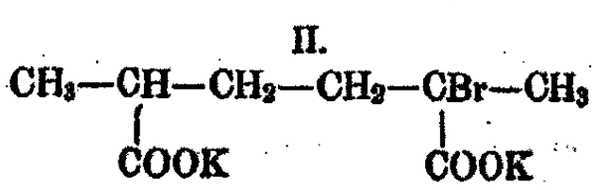
Ueber die Constitution dieser Säure kann man nicht wohl im Zweifel sein, wenn man die Art ihrer Entstehung und die bezüglich des Verhaltens von Halogenfettsäuren beobachteten Gesetzmässigkeiten in Rücksicht zieht, wie dies schon in der Einleitung angedeutet ist.

Bekanntlich haben Hell und Volhard gezeigt, dass bei der nach ihnen benannten Bromirungsmethode nur α-Monobromcarbonsäuren entstehen. Je nachdem man die Säure vom Schmelzpunkt 97° als Trimethylglutarsäure oder als Dimethyladipinsäure auffasst, muss man also dem Alkalisalz der unbeständigen bromirten Säure die Formel I oder II zuschreiben.

I.



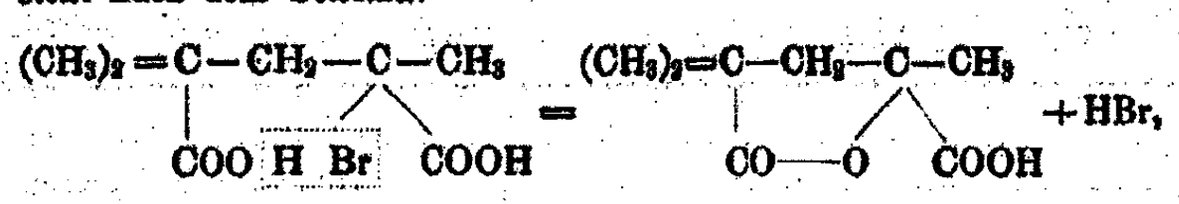
II.



In der ersten Formel befindet sich das Bromatom in der γ-Stellung zu der einen Carboxylgruppe, in der zweiten dagegen in der δ-Stellung.

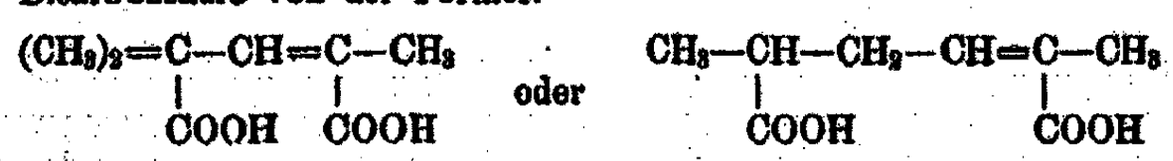
Die vorliegende bromirte Säure ist nun, wie gezeigt, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der aus ihren Alkalisalzen Brommetall ab-

gespaltet wird, denn selbst bei 0° geht diese Reaction vor sich. Diesem Verhalten trägt nur die Formel I Rechnung; die bromfreie Säure entsteht nach dem Schema:



und die Verbindung ist als das Lacton der γ-Oxy-α-Trimethyl-glutarsäure aufzufassen.

Dass wirklich eine Lactonsäure und nicht eine isomere ungesättigte Dicarbonsäure von der Formel:



vorliegt, liess sich durch die Analyse eines Salzes entscheiden, da eine derartige Lactonsäure einbasisch sein muss.

Zu einer heissen, mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösung der Säure wurde Silbernitrat gesetzt, worauf beim Erkalten sich das Silbersalz der Säure als schweres, weisses, mikrokrystallinisches Pulver abschied.

0.0618 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0.0237 g Silber.

Ber. für $C_8H_{11}AgO_4$	Gefunden
Ag 38.70	38.34 pCt.

Die Analyse zeigt, dass die Säure in der That einbasisch ist, wie es bei Auffassung derselben als Lactonsäure angenommen werden muss.

Wir erachten die Frage nach der Isomerie und der Constitution der beiden untersuchten Säuren durch die vorstehenden Versuche im Wesentlichen für erledigt.

Für die Tetramethylbernsteinsäure ist die Structur bestimmt erwiesen; bei der Trimethylglutarsäure könnte allenfalls ein Zweifel noch bezüglich der Vertheilung der Alkylgruppen im Glutarsäuremolekül bestehen; indessen verleiht die Entstehungsweise der Säuren der von uns über diesen Punkt dargelegten Anschauung einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Uebrigens war der Zweck unserer Untersuchung mit dem bestimmten Nachweis der Structurverschiedenheit der beiden Säuren erreicht, und diesen, sowie die aufgefundene Methode der Structurermittlung von Fettsäuren durch deren Verhalten gegen Brom betrachten wir als das Hauptergebniss unserer Arbeit.

Bei der Beendigung derselben möge uns noch die folgende

Schlussbemerkung

gestattet sein.

Wir haben bereits in unserer ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand (a. a. O) darauf hingewiesen, dass es von Wichtigkeit ist, die von uns bei den Oximen der Benzile studirten Isomerien auch bei stickstofffreien Körpern aufzusuchen. Das Interesse an dieser Aufgabe ist noch gesteigert durch die soeben veröffentlichte Theorie der Stickstoffverbindungen von Hantzsch und Werner[1]), über welche sich der Eine von uns jüngst in der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin eingehend ausgesprochen hat[2]). Die Gründe, welche uns verhindern, diese sinnreich erdachte und in anziehendster Form vorgetragene Hypothese zu adoptiren, sollen demnächst auch in diesen Berichten mitgetheilt werden. Von entscheidender Bedeutung würde natürlich vor allem die Auffindung stickstofffreier Analoga der isomeren Benziloxime sein. Dass die Tetramethylbernsteinsäure einer derartigen Isomerie nicht fähig sein würde, war, wie eingangs dieser Arbeit dargelegt, nach unserer Hypothese über die Ursache der Stabilität isomerer Benziloxime von vornherein zu erwarten und ist durch die vorstehende Untersuchung bestätigt worden. Von um so grösserem Interesse erscheint nunmehr das Studium der merkwürdigen Isomerien, welche Graebe bei den Benzilcarbonsäuren aufgefunden hat und welche wir (a. a. O.) — vermuthungsweise und mit allem Vorbehalt — durch stereochemische Formeln zu interpretiren versucht haben. Unsere Absicht, diese Vermuthung durch das Experiment zu prüfen, gaben wir auf, nachdem Hr. Graebe uns mitgetheilt, dass er selbst mit darauf bezüglichen Untersuchungen beschäftigt sei. Mit Spannung sehen wir seinen Mittheilungen entgegen, welche hoffentlich eine Entscheidung darüber bringen werden, ob hier stereochemische oder aber physikalische Isomerie oder endlich Verschiedenheit der Constitution vorliegt; denn das Zustandekommen einer einfachen Structurisomerie durch desmotrope Veränderungen im Molekül erscheint im vorliegenden Falle keineswegs a priori ausgeschlossen.

Wir selbst haben nunmehr unser Augenmerk auf eine andere stickstofffreie Säure gerichtet, deren vor Kurzem erfolgte Entdeckung unser Interesse erregen musste.

Guinochet[3]) theilte jüngst mit, dass aus der Tribromcarballylsäure durch Entbromung eine von der Carballylsäure durchaus verschiedene, isomere Säure gebildet wird. Die Carballyl-

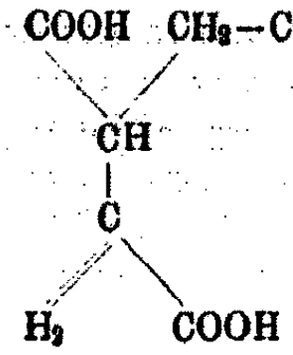
---

[1]) Diese Berichte XXIII, 11.

[2]) V. Meyer: Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung. Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 28. Januar a. c.

[3]) Compt. rend. 109, 906; 110, 47.

säure enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom und keine Doppelbindung; eine räumliche Isomerie ist also nach der Le Bel — van't Hoff'schen Theorie bei ihr nicht anzunehmen. Betrachtet man sie aber als Bernsteinsäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CH_2—COOH ersetzt ist:



so erscheint sie — da die Gruppen COOH und CH_2—COOH beide stark negativ sind — als ein Analogon des Benzilmonoxims, und eine Isomerie, ähnlich der bei diesem gefundenen, erscheint daher nicht ausgeschlossen. Es liegt indessen bisher keinerlei Material zur Beurtheilung der Frage vor, ob die von Guinochet beschriebene Säure überhaupt mit der Carballylsäure structuridentisch ist oder nicht. Eine eingehende experimentelle Prüfung dieser Frage wird uns hoffentlich bald die gewünschte Aufklärung ertheilen. Ehe wir die erforderlichen Versuche zu Ende geführt haben, ist es natürlich nicht möglich, über die Bedeutung der neuen Säure für die Stereochemie ein Urtheil zu fällen.

Guinochet's Beschreibung und Analyse stimmen freilich auffällig genau auf Bernsteinsäure, eine genaue Prüfung ist um so mehr erforderlich.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

45. Robert Demuth und Victor Meyer: Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der Ueberschrift genannte Aufgabe, deren hohe Wichtigkeit für die Moleculargewichtsbestimmung leicht zersetzlicher Körper einleuchtet, wurde bekanntlich im Jahre 1868 durch A. W. Hofmann's Meisterhand in einer Weise gelöst, welche die allgemeine Einführung seines Apparates und seiner Versuchsmethode in die Laboratorien zur Folge hatte. Sein Verfahren wird da, wo es sich um möglichste Schärfe der Zahlenwerthe handelt und die Natur der Substanzen es zulässt, seine Ueberlegenheit

gegenüber den anderen Methoden der Dampfdichtebestimmung stets behaupten. Als man später, nach Bekanntwerden des expeditiveren aber weniger scharfen Gasverdrängungsverfahrens, sich gewöhnte, an die Dampfdichtebestimmung viel höhere Anforderungen im Punkte der Bequemlichkeit zu stellen, haben zahlreiche Chemiker versucht, auch dieses Verfahren unter vermindertem Druck anzuwenden. Sinnreiche, aber meist recht complicirte Apparate sind zu diesem Zwecke in grosser Zahl [1]) ersonnen worden, welche in den Händen ihrer Erfinder sehr befriedigende Resultate gaben, das Verfahren aber desjenigen Vorzugs berauben, dem es seine Verbreitung verdankt: der Einfachheit.

Wir erlauben uns, im Folgenden eine dem genannten Zwecke dienende Modification des Gasverdrängungsverfahrens zur Kenntniss zu bringen, deren Einfachheit wohl kaum übertroffen werden dürfte, und welche den meisten Bedürfnissen der chemischen Praxis genügen wird, wenn auch der Grad, bis zu welchem man unter die Siedetemperatur des Untersuchungsobjectes herabsteigen darf, nicht demjenigen gleich kommt, welcher bei einigen, zur Illustrirung der erwähnten Methoden angestellten Idealversuchen erreicht worden ist.

Bei jeder Dampfdichtebestimmung nach dem Gasverdrängungsverfahren findet eine Verdünnung des Dampfes mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Gase statt, deren Grad man oberflächlich schätzen kann, wenn man eine Substanz untersucht, deren Dampf stark gefärbt ist. Diese Verdünnung genügt nun, wenn man für rasche Ausbreitung der in den Apparat geworfenen Substanz auf dem Boden desselben Sorge trägt, um eine ähnliche Wirkung hervorzubringen, wie eine mässige Verdünnung mit der Luftpumpe. Arbeitet man in einer Atmosphäre von Luft, so ist die Wirkung keine sehr grosse — immerhin gestattet auch sie schon, richtige Werthe 13° unterhalb des Siedepunktes der Substanz zu erzielen, wie uns zahlreiche Versuche gelehrt haben. Wendet man aber den viel rascher diffundirenden Wasserstoff — welcher ja nur in seltenen Fällen, z. B. bei gewissen Metallchloriden, schädlich wirken kann — als Sperrflüssigkeit an, so sind die erhaltenen Resultate überraschend.

Es könnte scheinen, als ob durch die Anwendung eines rasch diffundirenden Gases als Sperrflüssigkeit die Anwendbarkeit des Gasverdrängungsverfahrens beeinträchtigt würde, da dasselbe ja voraussetzt, dass die Mischung des Dampfes mit dem Sperrgase eine be-

---

[1]) Dyson, Chem. News 54, 88. La Coste, diese Berichte XVII, 2122. Schall, diese Berichte XX, 1435, 1827, 2127; XXI, 100. Bott und Macnair, diese Berichte XX, 916. Richards, Chem. News 59, 87; diese Berichte XXII, Ref. 298. Eykman, diese Berichte XXII, 2754, u. A. m.

schränkte sei; denn aus dem oberen Theile der Birne darf niemals von dem Dampfe der Substanz, sondern allein ein Theil des Sperrgases austreten. Der Versuch lehrt indessen, dass dieses Bedenken unbegründet ist, denn mit Wasserstoff erhält man, wenn man unter den gewöhnlichen, bekannten Bedingungen des Gasverdrängungsverfahrens arbeitet, ganz dieselben Resultate, wie mit Stickstoff oder Luft. Dies kann auch bei näherer Ueberlegung nicht überraschen: Die rasche Verdünnung des Dampfes mit dem Sperrgase erfolgt viel weniger durch Diffusion, welche immer relativ langsam vor sich geht, als vielmehr durch Strömungen in dem Inhalte der Birne. Diese aber finden sehr nahezu ihre Grenze an der Stelle, wo die weite Birne in den — stets möglichst eng zu wählenden — Stiel des Apparates übergeht.

Im Folgenden einige Details über die Ausführung des Versuchs:

Aeusserst bequem gestaltet sich das Arbeiten, wenn die zu untersuchenden Körper fest und schmelzbar sind. Solche Substanzen, welche wir, wie wiederholt mitgetheilt, bei Dampfdichtebestimmungen schon seit Jahren immer ohne Gefäss, in Stäbchenform [1]) anwenden, breiten sich, weil sie auf dem Boden des Apparates schmelzen, von selbst in genügender Weise aus. Bei Flüssigkeiten, die natürlich die Anwendung eines Gefässchens unerlässlich machen, kann die unbedingt erforderliche rasche Ausbreitung sehr leicht erreicht werden, wenn man die Substanz in Eimerchen aus Wood'schem Metall [2]) (Schmelzpunkt 60—80°) abwägt, welche nach dem Hinabstürzen in den warmen Theil des Apparates schmelzen und daher die sofortige Ausbreitung der Substanz bewirken. Diese Eimerchen lassen

---

[1]) Die Bereitung dieser Stäbchen gelingt bei schmelzbaren Substanzen mit grosser Leichtigkeit folgendermaassen: Man bringt die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre soviel auf, dass dieselbe etwa $^2/_3$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist sehr rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einzelnen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme mit der Vorsicht hin und her, dass die im Inneren befindliche Substanz nur an den Stellen, an welchen sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so lässt sich mittelst eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines gleich dicken Stäbchens aus der Röhre hinausschieben. Die Verwendung derartiger Stäbchen möchten wir wegen der überaus grossen Bequemlichkeit beim Aufbewahren, beim Abwägen und beim Einführen in den Dampfdichtebestimmungsapparat ganz allgemein empfehlen.

[2]) Diese Eimerchen können von Hrn. Siegel, Wärter am hiesigen Universitätslaboratorium, bezogen werden.

sich, nöthigenfalls durch Abfeilen der äusseren Oberfläche, leicht so dünnwandig herstellen, dass ein Zerbrechen der Birne beim Hinabstürzen derselben ausgeschlossen ist, wovon man sich vor Ausführung des Versuchs zweckmässig überzeugt, indem man das leere Eimerchen aus der Fallvorrichtung mehrmals in die später zu benutzende Birne fallen lässt. Bei Anwendung dieser Gefässchen ist die Untersuchung von Flüssigkeiten ebenso leicht und bequem durchführbar, wie die von festen Körpern. Nur in seltenen Fällen, wenn nämlich die Substanz Wood'sches Metall angreift oder wenn die Temperatur des Versuchs niedriger liegt als der Schmelzpunkt des Metalls, ist die Anwendung desselben ausgeschlossen. In solchen Fällen werden gläserne Gefässchen verwandt; man muss dann beim Einführen den Stöpsel lüften (bei schwerer flüchtigen Flüssigkeiten wird ein solcher überhaupt nicht angewandt) und sogleich nach dem Hinabstürzen des Eimerchens aus der Fallvorrichtung durch tüchtiges Klopfen an dem Halse der Birne mittelst Zeige- und Mittelfingers das Ausfliessen der Substanz aus den Gefässchen bewirken. Diese letzteren müssen kurz und weit gewählt werden, so dass sie sicher am Boden der Birne horizontale Lage annehmen und daher leichtes Ausfliessen gestatten.

Die Birne soll einen Inhalt von circa 100 ccm bei einem Durchmesser von 3 cm haben; ihr Boden, welcher nicht zu dünnwandig sein darf, wird etwas abgeplattet, um die Ausbreitung der Substanz und damit die Raschheit der Verdampfung zu fördern. Der Stiel sei nicht über 4—5 mm weit. Die Substanz ist in richtiger Menge gewählt, wenn das verdrängte Gasvolumen nicht weniger, aber auch nicht mehr als etwa 9—11 ccm beträgt.

Erwähnt sei noch, dass es für die hier beschriebene Methode durchaus unzulässig ist, den Boden der Birne, um ein Zertrümmern desselben durch das herabfallende Eimerchen zu verhindern, mit Sand, Asbest oder dergl. zu bedecken, weil dann die Substanz aufgesaugt und dadurch die Verdampfung derselben sehr verlangsamt wird. Wo ein Schutz des Bodens passend erschien, haben wir uns kleiner Platinspiralen bedient, welche, auf dem Boden der Birne befindlich, den gleichen Zweck erfüllen, wie Sand oder Asbest. Indessen bedarf es auch dieser nicht, sobald man möglichst dünnwandige und daher sehr leichte Gefässchen benutzt. — Wo es zulässig, kann auch der Boden der Birne mit Quecksilber bedeckt werden.

Unter diesen Umständen brauchen die Substanzen nicht nur nicht über den Siedepunkt erhitzt zu werden, sondern sie geben bei Temperaturen, welche beträchtlich unter demselben liegen, dieselben Dichtewerthe, welche bei dem sonst üblichen Erhitzen des Dampfes über den Siedepunkt erhalten werden.

Im Folgenden einige Belege:

Xylol 40° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt des benutzten (Theer-)Xylols 140°, Versuch im Wasserdampfe [100°], Eimerchen aus Legirung.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0458 g	10.2 ccm	754 mm	13° C.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	3.68	3.73 pCt.

Nitrobenzol 30° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt des verwandten Präparates 206°, Versuch im Benzylchloriddampfe [176°], Eimerchen aus Legirung.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0570 g	10.9 ccm	755 mm	13.5° C.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	4.26	4.33 pCt.

Nitrobenzol 23° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt 206°, Versuch im Anilindampfe [183°], Eimerchen aus Legirung.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0504 g	9.6 ccm	755 mm	15° C.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	4.26	4.40 pCt.

Naphtalin 35° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt 218°, Versuch im Anilindampfe [183°], Substanz als Stäbchen angewandt.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0520 g	9.4 ccm	763 mm	18° C.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	4.44	4.65 pCt.

p-Nitrotoluol 33° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt 238°, Versuch im Nitrobenzoldampfe [205°], Substanz als Stäbchen angewandt.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0518 g	8.7 ccm	760 mm	14° C.
0.0535 »	9.0 »	760 »	15° »

	Berechnet	Gefunden
Dichte	4.75	4.93 pCt.
»	—	4.94 »

Nicht ohne Interesse wird auch der folgende Versuch mit (im Glasgefässchen abgewogenem) Aethyläther sein, welcher bei der

gerade herrschenden Zimmertemperatur ausgeführt wurde. Derselbe zeigt, dass auch ohne jede äussere Wärmezufuhr bei leicht flüchtigen Substanzen brauchbare Resultate erhalten werden. Ohne Zweifel würden auch bei Temperaturen, die noch niedriger sind, als die zufällig in dem Versuchszimmer herrschende, richtige Werthe gewonnen worden sein, doch haben wir mit Aether keine weiteren Versuche angestellt.

Aethyläther bei Zimmertemperatur.

Siedepunkt 35°, Zimmertemperatur 17° (Glasgefässchen; Ausfliessen durch Klopfen bewirkt).

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0298 g	8.9 ccm	764 mm	16° C.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	2.57	2.77 pCt.

Um noch weiter die Anwendbarkeit der Glasgefässchen und der durch Klopfen bewirkten Ausbreitung bei Flüssigkeiten zu erproben, haben wir noch folgende Versuche mit Xylol angestellt:

Xylol 40° unter seinem Siedepunkte.

Siedepunkt 140°, Versuche im Wasserdampfe [100°], Substanz im Glasgefässchen, Ausbreitung durch Klopfen bewirkt.

Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
0.0418 g	9.1 ccm	754 mm	16° C.
0.0466 »	10.0 »	760 »	16.5° C.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	3.68	3.87 pCt.
»	—	3.90 »

Wir zweifeln nicht, dass man viele Substanzen, die sich bei andauerndem Erhitzen auf ihren Siedepunkt oder bei geringer Erhitzung über denselben zersetzen, nach dem beschriebenen Verfahren [1]) mit guten Resultaten wird untersuchen können.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

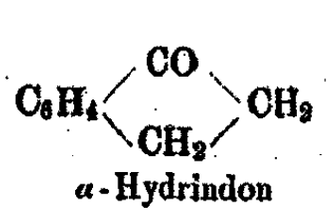
---

[1]) Das hier beschriebene Verfahren erinnert in mancher Hinsicht an dasjenige, über welches der Eine von uns in seinem und E. Gudemann's Namen auf der Heidelberger Naturforscherversammlung kurz berichtet hat (Tageblatt der Naturforscherversammlung 1839, Section für Chemie). Diese Methode, welche auf Beimengung einer gewogenen Menge flüchtiger Substanz zu dem Untersuchungsobjecte beruht, ist indessen complicirter und im Erfolge weniger sicher als das heute mitgetheilte Verfahren.

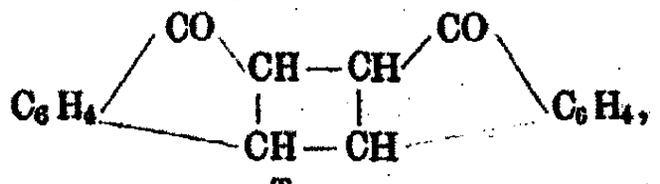
46. C. Liebermann und O. Bergami: Ueber Truxen und einige Truxonderivate.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Durch Behandlung der α-Truxillsäure mit concentrirter Schwefelsäure waren wir [1]) zu einer von uns als Truxon bezeichneten Verbindung $(C_9H_6O)^n$ und von dieser durch Reduction zu einem Kohlenwasserstoff Truxen $(C_9H_6)^n$ gelangt, der namentlich auch wegen seines ausnehmend hohen Schmelzpunktes (über 360°) interessant ist. Als wir versuchten, durch Oxydation des Truxens zu dessen Chinon zu gelangen, hatten wir zwar ein Oxydationsproduct erhalten, das aus Cumol in schönen, über 360° schmelzenden, gelben Nadeln krystallisirte, dessen Analyse wir aber, wie überhaupt die Weiterführung der Arbeit, aus Mangel an Substanz verschieben mussten. Seitdem ist Hausmann [2]) von einem ganz anderen Punkte aus, nämlich von dem α-Hydrindon durch Wasserentziehung mittelst concentrirter Salzsäure, gleichfalls zu einem Kohlenwasserstoff $(C_9H_6)^x$ gelangt, von dem er bereits angiebt, dass er die grösste Aehnlichkeit mit unserem Truxen habe, ohne dass sich indessen Hausmann über die Identität beider Kohlenwasserstoffe sicher entscheidet. Die von Hausmann angegebenen Eigenschaften lassen es indess keinen Augenblick zweifelhaft, dass sein Kohlenwasserstoff Truxen ist. Wenn man ferner die Formel des α-Hydrindons mit derjenigen vergleicht, welche wir als die wahrscheinlichste für unser Truxon (l. c.) aufgestellt haben:



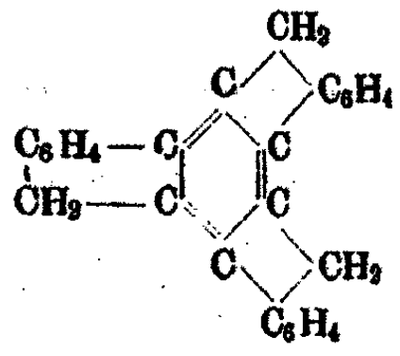
α-Hydrindon



Truxon

so ersieht man leicht, weshalb aus diesen beiden verschiedenen Ausgangsproducten derselbe polymerisirte Kohlenwasserstoff entstehen kann; das Truxon ist nämlich nichts weiter als ein polymerisirtes Indon.

Als polymerisirt hat auch Hausmann seinen Kohlenwasserstoff C_9H_6 sofort erkannt; aus gewissen theoretischen Gründen hält er ihn aber für trimolecular, und zwar für ein Tribenzylenbenzol:



[1]) Diese Berichte XXII, 785.

[2]) Diese Berichte XXII, 2023.

Diese Ansicht suchte er durch die Oxydation zu beweisen, wobei der Kohlenwasserstoff dann in das Tribenzoylenbenzol übergehen musste, welches früher Gabriel und Michael [1]) beschrieben und als Abkömmling des Triphenylbenzols erkannt hatten. Das von Hausmann erhaltene gelbe Oxydationsproduct erwies sich auch dem Tribenzoylenbenzol sehr ähnlich, wurde aber von ihm in zu geringer Menge erhalten, als dass er es durch die Analyse zu identificiren vermocht hätte.

Wir sind mit unserem Truxen zu entscheidenden Resultaten gelangt. Die Identität unseres Truxens mit Hausmann's Kohlenwasserstoff vorausgesetzt, musste unser gelbes, chinonartiges Oxydationsproduct gleichfalls Tribenzoylenbenzol sein. Wir haben deshalb zunächst grössere Mengen des chinonartigen Körpers aus Truxen dargestellt und ihn mit dem nach der Methode von Gabriel und Michael von uns dargestellten Tribenzoylenbenzol direct verglichen. Die beiden sehr charakteristischen Substanzen erwiesen sich in ihren Eigenschaften als vollkommen identisch. Leider gelang uns dagegen der Beweis durch die Analyse nicht ganz vollkommen, da unser Oxydationsproduct stets um etwa 1 pCt. Kohlenstoff und ½ pCt. Wasserstoff zu hohe Zahlen lieferte:

	Gefunden			Ber. für $(C_9H_4O)_3$
	I.	II.	III.	
C	85.12	85.62	85.43	84.38 pCt.
H	3.98	3.71	3.88	3.12 »

Dies veranlasste uns sogar, das nach Gabriel und Michael dargestellte Tribenzoylenbenzol zu analysiren, für welches wir aber die richtigen Zahlen fanden:

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_4O)_3$
C	84.08	84.38 pCt.
H	3.60	3.12 »

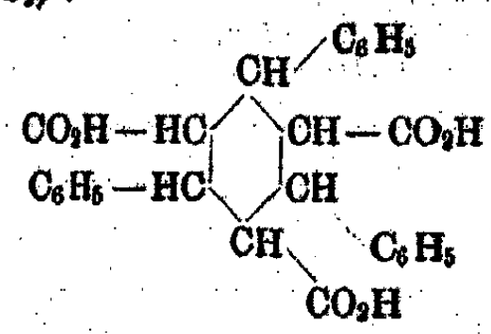
Die Abweichungen unserer Analysen von der Rechnung erklären sich aber, worauf wir schon bei der ersten Erwähnung des vermeintlichen Chinons hingewiesen haben, sehr einfach dadurch, dass der Kohlenwasserstoff und sein Oxydationsproduct den gleichen Charakter der äussersten Schwerlöslichkeit tragen und daher eine geringe Verunreinigung des Oxydationsproductes durch beigemengten, unangegriffenen Kohlenwasserstoff kaum zu vermeiden ist.

Unserer Formel des Truxons, die wir als dimolecular $(C_9H_6O)^2$ oder ein Multiplum davon annahmen, weil das Truxon sich von der dimolecularen α-Truxillsäure $(C_9H_8O_2)^2$ ableitet, scheint nun allerdings ein der trimolecularen Formel $(C_9H_6)^3$ angehöriger Kohlenwasserstoff,

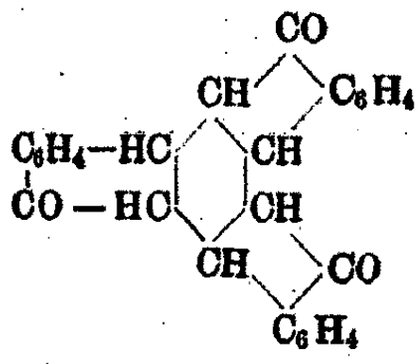
---

[1]) Diese Berichte XI, 1007.

wie er sich vom Triphenylbenzol ableitet, nicht ganz zu entsprechen. Diese Schwierigkeit wäre gehoben, sobald man die α-Truxillsäure als trimolecular $(C_9H_8O_2)^3$:



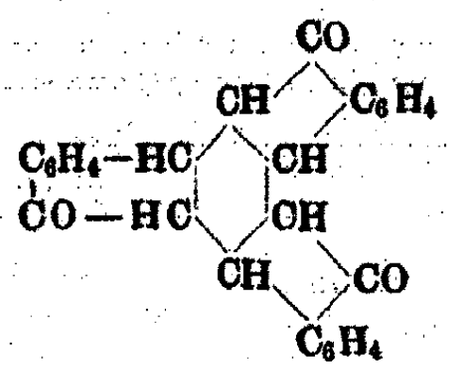
betrachten dürfte; dies geht aber wegen der nach der Gefriermethode ermittelten Moleculargrösse dieser Säure nicht wohl an. Dagegen ist es gar nicht undenkbar, dass eine Aenderung des Polymerisationsexponenten von 2:3 bei einer der Operationen stattgefunden hat, vielleicht sogar schon bei der Behandlung der α-Truxillsäure mit concentrirter Schwefelsäure, welche zur Bildung des Truxons führt. Möglicherweise könnte daher bereits dem Truxon statt der di- die trimoleculare Formel $(C_9H_6O)^3$:



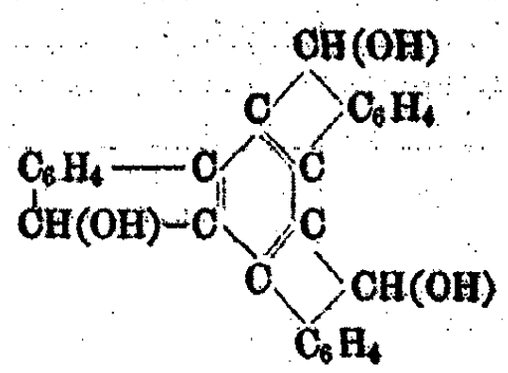
zukommen, wonach es ein Tribenzoylenhexahydrobenzol wäre und sein Zusammenhang mit dem Tribenzoylenbenzol und dem Truxen leicht (siehe deren obige Constitutionsformeln) ersichtlich würde. Dieser trimolecularen Formel des Truxons sind wir in der That geneigt, jetzt den Vorzug zu geben.

Demnach erwarteten wir, dass das Truxon als Hexahydroverbindung des Tribenzoylenbenzols durch Oxydation leicht in letzteres übergehen möchte. Diese Oxydation ist uns aber in keiner Weise gelungen. Nur bei der Kalischmelze des Truxons, über welche weiter unten berichtet ist, konnten wir die Entstehung einer kleinen Menge Tribenzoylenbenzol als Nebenproduct constatiren. Bedenken könnte die vom hexahydrirten Benzol abgeleitete Formel des Truxons auch gegenüber der Formel des durch Reduction aus ihm entstehenden Truxens hervorrufen, wenn dieses als Tribenzylenbenzol, d. h. als ein Abkömmling des nicht hydrirten Benzols, aufgefasst wird. Denn dann würden bei der Reduction die hydrirten Wasserstoffe des Benzolkernes abgespalten werden. Dieser Vorgang lässt sich hier nun aber wohl so denken, dass das Ketoproduct sich mittelst der addirten Benzolwasser-

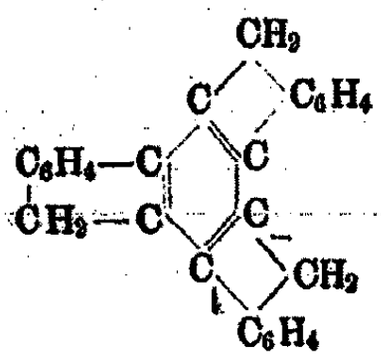
stoffe zunächst in die alkoholische Form umlagert und diese alsdann erst weiter zum Kohlenwasserstoff reducirt wird.



Truxon



alkohol. Form des Truxons



Truxen.

An der genaueren Verfolgung dieser Verhältnisse sind wir durch die augenblickliche Erschöpfung unseres Materials verhindert.

Die Unterbrechung unserer Arbeit veranlasst uns auch, hier noch kurz die ferneren Resultate anzureihen, welche wir bei der Weiterverfolgung des Truxons bisher erhalten haben.

Truxonoximanhydrid und Acetyltruxonoxim.

Um die schon früher durch Herstellung des Phenylhydrazids wahrscheinlich gemachte Ketonnatur des Truxons noch weiter nachzuweisen, wurde die Darstellung seines Oxims versucht. Truxon wurde zu dem Zweck 4—6 Stunden mit überschüssigem, freiem Hydroxylamin (aus salzsaurem Hydroxylamin mit äquivalenter Menge Kali in alkoholischer Lösung nach Volhard[1]) dargestellt) in Eisessiglösung gekocht. Das Truxon geht dabei nur theilweise in Lösung, verwandelt sich aber allmählich vollständig in ein ganz unlösliches, weisses, stickstoffhaltiges Pulver, welches auch in Alkalien nur bei längerem Kochen zum geringen Theile löslich ist und daher das gesuchte Oxim nicht sein kann. Da wir es nicht umkrystallisiren konnten, haben wir es nicht analysirt.

Offenbar ist diese Verbindung ein Anhydrid des gesuchten Oxims. Erwärmt man dies Anhydrid mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100°, so geht es in Lösung, und die aus der letzteren mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, 225,

Wasser ausgefällten weissen Flocken stellen nun das eigentliche Oxim dar. Dasselbe ist aber insofern sehr unbeständig, als es theilweise bereits beim Auswaschen, fast vollständig beim Trocknen in das Oximanhydrid zurückgeht. Doch gelang es uns, durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid das Acetyltruxonoxim, $(C_9H_6 . NO . C_2H_3O)^3$, darzustellen. Aus der entstandenen klaren Lösung scheidet sich das letztere in kleinen Nadeln ab, die bei 261° schmelzen und in Eisessig verhältnissmässig leicht löslich sind. Durch Kochen mit alkoholischem Kali, besser durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°, wird es in das obige Oxim zurückgeführt. Die Acetylverbindung ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6 : NOC_2H_3O)_3$
C	69.97	70.59 pCt.
H	4.89	4.81 »
N	7.18	7.48 »

Kalischmelze des Truxons: Dihydrodiphenylen-oxyanthrachinon, $C_{26}H_{16}O_3$.

Truxon verwandelt sich bei vorsichtigem Verschmelzen mit der 12—15 fachen Menge Aetzkali in eine feinpulvrige, tief dunkelblaue Masse. Beim Ablöschen der Schmelze mit wenig Wasser geht zuerst etwas eines purpurinrothen Farbstoffes in Lösung, dessen geringe Menge eine genauere Untersuchung nicht zuliess. Beim weiteren Auskochen des Schmelzrückstandes mit viel Wasser erhält man darauf eine schön tief alizarinblaue Lösung, aus der sich der Farbstoff mit verdünnter Säure in Form hellgelblicher Flocken ausfällen lässt. Dieses Product entsteht um so reichlicher — bis zu 70 pCt. vom angewendeten Truxon —, je länger und bei je niedrigerer Temperatur die Kalischmelze verläuft. Aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid krystallisirt die Verbindung in feinen, graugelben Nadeln, die bei 266° schmelzen. In Alkohol, Benzol und Aether sind sie nur wenig löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grüngelber Farbe, auf Wasserzusatz fällt die Substanz unverändert wieder aus. In verdünntem Alkali löst sich die letztere langsam mit violettblauer Farbe. Beizen färbt die Substanz nicht. Bei der Analyse ergab die Verbindung:

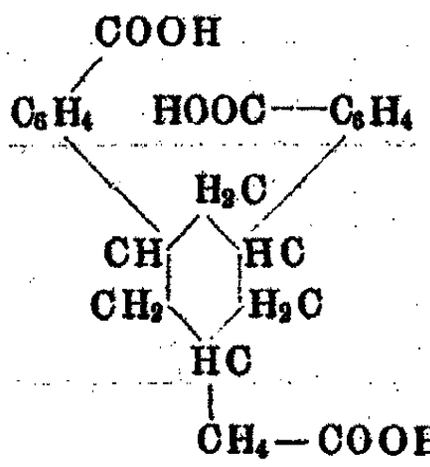
	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{26}H_{16}O_3$
C	83.22	83.20	82.98 pCt.
H	4.78	4.84	4.26 »

Das Acetylproduct dieser Verbindung, $C_{26}H_{15}(C_2H_3O)O_3$, erhält man durch längeres Kochen derselben mit viel Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, wobei die Farbe der Lösung schön rothgelb wird. Die Verbindung ist in Eisessig, Alkohol und Benzol ziemlich

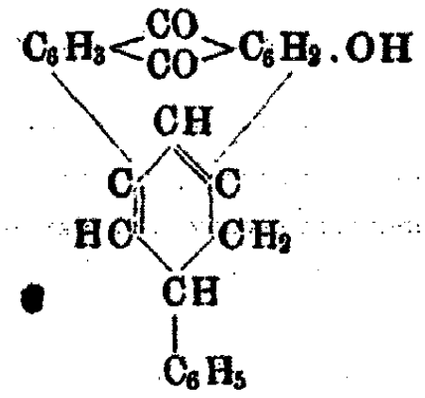
leicht löslich. Aus Benzol erhält man sie in schön seideglänzenden Nadeln, die bei 180° schmelzen. Kali führt die Verbindung in die vorige zurück.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{18}O_4$
C	79.88	80.38 pCt.
H	5.02	4.31 »

Der in der Kalischmelze erhaltene Farbstoff hat den Charakter der Anthrachinonfarbstoffe. Als einen Abkömmling dieser Gruppe fasst ihn auch der oben gewählte Name auf. Die Entstehung einer derartigen Verbindung lässt sich so denken, dass aus dem Truxon durch Wasseranlagerung in der Kalischmelze zuerst eine Hexahydrotriphenylbenzoësäure entsteht:



Durch Wiederabspaltung zweier Wassermoleküle kommt alsdann der Anthrachinonkern zu Stande, während die Kalischmelze gleichzeitig noch andere Wirkungen in Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure, zweier Moleküle Wasserstoff und Einführung eines Hydroxylsauerstoffes ausübt, wodurch die Verbindung:



Dihydrodiphenylenoxyanthrachinon

entsteht.

Organ. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Berlin.

47. J. Ginsberg: Ueber das Apiol.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Am Schlusse meiner letzten Veröffentlichung[1]) erwähnte ich einer neuen Säure, die ich aus Isapiol, Braunstein und Schwefelsäure erhalten habe.

Dieser Säure gebe ich den Namen Aponsäure.

Leider ist die Ausbeute an derselben eine äusserst geringe und es scheiterten die mannigfaltigsten Versuche, eine grössere Ausbeute zu erzielen. Am besten hat sich noch folgendes Verfahren erwiesen:

Zu einer Mischung von 240 g Wasser und 60 g concentrirter Schwefelsäure wurden 6 g Isapiol gegeben und zum Sieden erhitzt.

Zu der siedenden Flüssigkeit wurden nach und nach 60 g käuflichen gepulverten Braunsteins in kleinen Portionen zugefügt und das Ganze noch 4 Stunden im Sieden erhalten. Wegen des an den Wänden des Kolbens anhaftenden Isapiols ist ein öfteres Schwenken des Kolbens nöthig.

Das Reactionsgemisch wird kochend heiss filtrirt, und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen.

Die vereinigten Filtrate von mehreren auf obige Art hergestellten, die Säure enthaltenden Flüssigkeiten lässt man erkalten, und schüttelt die gesammte Flüssigkeitsmenge 5 bis 6 mal mit Aether aus. Beim Abdestilliren der Aetherauszüge bemerkt man bereits kleine hellgelbe, an der Wandung des Kolbens sehr fest haftende Körner, die man mit etwas absolutem Alkohol in eine Schale spült. Ist die Hälfte des Lösungsmittels verdunstet, so verdünnt man mit Wasser und filtrirt die Substanz erst dann ab, wenn aller Aether und Alkohol verdunstet ist.

Die abfiltrirten und mit etwas Wasser nachgewaschenen Körner werden mit wenig Wasser angerührt und in einigen Tropfen Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt und im Filtrat die neue Säure mit Salzsäure gefällt.

Aus viel kochendem Wasser krystallisirt sie in kleinen farblosen Nadeln, welche bei 252° unter Zersetzung schmelzen. Die Nadeln sind fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther, schwer löslich in Aether, etwas leichter löslich in heissem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Aus der farblosen Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure und Eisessig wird sie durch Wasser, wenn auch etwas schwierig, unverändert wieder erhalten.

Apiol, in gleicher Weise behandelt, lieferte kein Oxydationsproduct.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2516.

Nach den nachstehenden Analysen der Säure und ihrer Derivate besitzt die Säure die Zusammensetzung einer Oxybenzoësäure, stimmt aber mit keiner derselben überein. Vermuthlich ist daher die Formel der Säure nicht $C_7H_6O_3$, sondern $C_{14}H_{12}O_6$ oder vielleicht $C_{14}H_{10}O_6$.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{14}H_{12}O_6$	für $C_{14}H_{10}O_6$
C	60.26	60.00	60.87	61.31 pCt.
H	4.96	4.66	4.34	3.65 »

Im Isapiol habe ich nach der Methode von Zeisel 2 (OCH_3)-Gruppen nachgewiesen [1]).

In der Aponsäure sind solche nicht mehr vorhanden.

Trotz 4stündiger Erwärmung der Säure mit Jodwasserstoffsäure (1.7) im Glycerinbad auf 150°, entstand nämlich in der alkoholischen Silbernitratlösung nicht der geringste Niederschlag von Jodsilber, vielmehr schied sich im erkalteten Kolben die unveränderte Säure in der angewandten Menge wieder aus.

Um aber ganz sicher zu sein, dass keine Methoxyl-Gruppen in der Aponsäure mehr vorhanden, erhitzte ich diese mit Jodwasserstoffsäure (1.7) oder Salzsäure (1.19) in zugeschmolzenen Röhren 3 Stunden auf 200°. Auch jetzt war nicht die geringste Spur von Alkylhalogenüren nachzuweisen, vielmehr wurde die Aponsäure stets unverändert wieder erhalten.

Eine noch ungewöhnlichere Beständigkeit zeigt die Säure gegen ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (1.48). Wird Aponsäure in concentrirter Schwefelsäure gelöst, Salpetersäure im Ueberschuss zugegeben, das Gemisch längere Zeit auf freier Flamme gekocht und die schwach gelbe Lösung mit Wasser verdünnt, so wird die Aponsäure unverändert wieder erhalten. Sie wird ferner nicht im Geringsten angegriffen von Phosphortri- und -pentachlorid, Chlor, Brom, weder in der Kälte noch in der Wärme. Ebenso wenig verändert sie sich durch mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin gehen mit der Säure keine Verbindungen ein.

Behufs Feststellung ihrer Bruttoformel wurden einige Salze hergestellt.

Aponsaures Calcium. Wird die vollständig neutrale mässig concentrirte Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorcalciumlösung versetzt, so scheidet sich ihr Calciumsalz als weisser körniger Niederschlag aus. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem. Krystallisirt war es nicht zu erhalten.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{14}H_{10}O_6Ca$	für $C_{14}H_8O_6Ca$
Ca	12.01	12.73	12.82 pCt.

[1]) Rostock, Inaugural-Dissertation 1889.

Aponsaures Silber. Aus der gleichen ammoniakalischen Lösung der Aponsäure erhält man durch Silbernitrat einen weissen käsigen Niederschlag von aponsaurem Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6Ag_2$	für $C_{14}H_8O_6Ag_2$
Ag	44.14	44.07	44.26 pCt.

Auch dieses Salz war nicht krystallisirt zu erhalten.

Aponsaurer Baryt. Es ist vortheilhaft, dieses Salz aus Aponsäure und frisch gefälltem kohlensauren Baryt herzustellen.

Der kohlensaure Baryt wird in Wasser suspendirt, Aponsäure hinzugegeben, einige Zeit gekocht und heiss filtrirt. Aus dem eingedampften Filtrat scheidet sich das Baryumsalz in weissen Krusten ab, die in wenig kochendem Wasser gelöst werden. Die filtrirte und kalte Lösung wird mit absolutem Alkohol im Ueberschuss versetzt; sofort scheidet sich das körnige schneeweisse Baryumsalz aus, welches ebenfalls nicht krystallinisch zu erhalten war.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6Ba$	für $C_{14}H_8O_6Ba$
Ba	33.72	33.33	33.49 pCt.

Aponsäureäthylester. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine concentrirte alkoholische Lösung der Säure war der Ester nicht zu gewinnen, dagegen leicht aus dem Silbersalz und Jodäthyl. Nach dem Abfiltriren des Jodsilbers und Eindampfen bleibt eine etwas gefärbte Paste zurück, welche durch mehrmaliges Schütteln mit kohlensaurer Natronlösung und darauffolgende Krystallisation aus Aether gereinigt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibt eine schneeweisse, lockere Masse, die aus kochendem Wasser in silberglänzenden langen, bei 119—120° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Diese sind ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, gar nicht in den Alkalien, in concentrirter Schwefelsäure farblos und fallen bei Wasserzusatz aus dieser Lösung wieder heraus. Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirken nicht ein.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$	für $C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$
C	64.03	65.00	65.06	65.45 pCt.
H	6.75	6.66	6.02	5.55 »

In kochendem Wasser scheint sich der Ester zu zersetzen, weshalb es vortheilhafter ist, ihn aus Alkohol umzukrystallisiren.

Die Constitution der Aponsäure aufzuklären, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

48. J. Sieber: Ueber das Diäthylendiamin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheim-Rath Prof. Ladenburg habe ich es unternommen, das Piperazin darzustellen.

Ueber diese Verbindung finden sich in der Literatur nur zwei kurze Angaben vor und zwar Jahresberichte 1858, 348 und Annalen 98, 291.

Ich habe diese Verbindung erhalten durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylendiamin.

Durch Zerlegung des Reactionsproductes mit Kaliumhydroxyd scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab. Die so erhaltenen Basen wurden nun möglichst entwässert und dann fractionirt.

Den von 168—175° übergehenden Theil der Basen habe ich untersucht.

Die Base selbst zu analysiren ging nicht an, da dieselbe nicht vollständig wasserfrei erhalten wurde.

Zunächst stellte ich mir das Chlorhydrat der Base dar, welches in schönen, weissen Nädelchen krystallisirt. Es ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol.

Das Salz wurde umkrystallisirt und exsiccatortrocken zur Analyse verwendet.

Die Elementaranalyse und die Chlorbestimmung ergaben folgende Resultate:

	Gefunden		Ber. für $C_2H_4\begin{smallmatrix}NHHCl\\ \diagup\quad\diagdown\\ \diagdown\quad\diagup\\ NHHCl\end{smallmatrix}C_2H_4$
	I.	II.	
C	29.84	—	30.19 pCt.
H	7.98	—	7.55 »
Cl	—	44.57	44.65 »

Das Platindoppelsalz krystallisirt in schönen gelben Nädelchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht, in heissem Alkohol nur sehr schwer löslich sind.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte und dann getrocknete Salz ergab folgende Analysenresultate:

	Gefunden			Ber. für $C_4H_{10}N_2(HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	III.	
C	9.49	—	—	9.63 pCt.
H	2.52	—	—	2.41 »
Pt	—	39.57	39.54	39.61 »

Das Quecksilberdoppelsalz bildet schöne sternförmig gruppirte Nädelchen. Es ist in heissem Wasser leicht löslich; auf Zusatz von Alkohol fällt es aber wieder aus. Durch Umkrystallisiren wurde das Salz noch gereinigt, dann getrocknet und analysirt.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_4H_{12}N_2Cl_2HgCl_2$
C	11.01	—	11.16 pCt.
H	2.86	—	2.79 »
Hg	—	46.56	46.51 »

Das Pikrat fällt schon aus ziemlich verdünnter wässriger Lösung aus. Es bildet gelbe Nadeln, die in heissem Wasser leicht, in Alkohol fast unlöslich sind. Das umkrystallisirte und getrocknete Salz wurde analysirt.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_4H_{10}N_2(C_6H_2(NO_2)_3OH)_2$
C	35.05	35.16	35.29 pCt.
H	3.13	2.12	2.94 »

In kurzer Zeit hoffe ich über das Piperazin und die Salze desselben weitere Mittheilungen machen zu können.

Jedenfalls ist aber jetzt schon erwiesen, dass das Piperazin von dem Aethylenimin und dem Spermin verschieden ist.

Breslau, im Februar 1890.

---

49. Br. Pawlewski: Zur Kenntniss von Paraffin.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Zu den weiter unten angeführten Untersuchungen wurde weisses Ozokeritparaffin des Handels, »prima« genannt, benutzt. Dieses Paraffin zeigte:

d_{20}	0.9170
Schmelzpunkt . . .	64—65°
Erstarrungspunkt . .	61—63°

Mittlere Zusammensetzung: Kohlenstoff = 84.86 pCt., Wasserstoff = 15.02 pCt., zusammen = 99.88 pCt.

Beilstein [1]) führt an, dass die Paraffine des Handels bis 1 pCt. Sauerstoff enthalten, was sich an oben untersuchtem Paraffin nicht bewahrheitet.

---

[1]) Handbuch, 2. Aufl. I. S. 189.

Die Löslichkeit dieses Paraffins bei 18—22° in einigen Flüssigkeiten verhält sich wie folgt:

in Ameisensäure . . .	0.013 : 100
in Eisessigsäure . . .	0.060 : 100
im käufl. Benzol . . .	1.99 : 100
im käufl. Xylol . . .	4 : 100
in Chloroform	2.42 : 100

Bei der Untersuchung des Paraffins nach Raoult's Gefriermethode in Eisessigsäure [E], Benzol [B] und Paraxylol [X] wurden folgende Resultate erhalten:

	L.	P.	C.	A.	M.
[E]	22.3224	0.0385	0.018	0.1043	374
[E]	26.5421	0.0366	0.019	0.1105	352
[E]	25.0442	0.0309	0.017	0.1054	370
[B]	8.2127	0.0214	0.02	0.0767	639
[B]	10.5775	0.0298	0.023	0.0817	600
[B]	22.0253	0.1227	0.043	0.0772	634
[B]	23.0112	0.1055	0.037	0.0807	607
[B]	16.1003	0.0935	0.047	0.0809	607
[B]	19.4961	0.1940	0.075	0.0753	650
[B]	7.5502	0.0717	0.073	0.0768	638
[X]	11.7096	0.1230	0.060	0.0571	658
[X]	16.3321	0.2753	0.102	0.0605	621
[B]	14.7001	0.3242	0.100	0.0453	1080
[B]	21.9093	0.4820	0.095	0.0431	1136

Aus diesen Resultaten kann man folgende Schlüsse ziehen: 1. dass die Moleculargrösse des Paraffins zwischen den Formeln $C_{24}H_{50}$ und $C_{27}H_{56}$ liegt und dass diese Grösse als normal betrachtet werden muss; 2. dass Paraffin in schwachen, nicht gesättigten Lösungen in Benzol und *p*-Xylol zum wenigsten die doppelte Moleculargrösse zeigt, d. i. $C_{48}H_{100}$ bis $C_{54}H_{112}$; 3. dass Paraffin in beinahe gesättigten Lösungen eine noch grössere Moleculargrösse, wahrscheinlich $(C_{24}H_{50})^4$ bis $(C_{27}H_{56})^4$ zeigt.

Das Verhalten des Paraffins bezüglich des Eisessigs einerseits und des Benzols und *p*-Xylols anderseits, lässt folgern, dass es sich in letzteren wie ein colloïdaler Körper verhält. In der That geben bei höherer Temperatur gesättigte Paraffinlösungen in Raoult's Apparat übertragen eine dicke, homogene Gallerte, mit welcher weitere Untersuchungen unmöglich sind. Die Lösung in *p*-Xylol (5.86 g und 3.17 g auf 100) giebt eine so dicke Gallerte, dass ein Mischen unmöglich wird, auch lässt sich keine Temperaturerhöhung beim Gefrieren einer solchen Lösung bemerken.

Dass sich Paraffin grösstentheils wie ein Colloïd verhält, lässt sich unmittelbar durch Experimente an verhältnissmässig wenig Paraffin enthaltenden Lösungen nachweisen.

Eine 1 procentige Lösung in Benzol, bei 20° erhalten, erstarrt, um 5—7° abgekühlt, zu einer gleichmässigen Gallerte, die sich aus den Gefässen nicht herausgiessen lässt; eine 2.2 procentige Lösung in Benzol giebt beim Abkühlen eine so dicke Gallerte, dass sie einige Gramme Gewicht aushalten kann, ohne den Zusammenhang zu verlieren. Aehnlich verhalten sich die Lösungen in *p*-Xylol.

Die Lösung von 3.53 g Paraffin in 100 g Chloroform bei 25—27° giebt bei Abkühlen bis 18° eine so consistente Gallerte, dass sie 300 g Gewicht verträgt, ohne dass die Masse zusammengedrückt wird. Das hier ausgeschiedene Paraffin ist stark geschwollen, ähnlich der gekochten Stärke. Aehnlich verhält sich auch Paraffin in Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Terpentin.

Am charakteristischesten jedoch verhält sich Paraffin dem Aether gegenüber. Dünne mit Hülfe eines Rasirmessers erhaltene Spähne von Paraffin zerfallen nach dem Uebergiessen mit Aether und Mischen zu einem feinen Pulver, wobei ein Theil des Paraffins in Lösung übergeht. Nach 12—20 stündigem Stehen der Lösung und Abkühlung um nur 2° scheidet sich das Paraffin in Form stark geschwollener Flocken aus, dem Schleim oder einer Gallerte ganz ähnlich.

Beim Ausscheiden des Paraffins aus den angeführten Lösungen kann man weder mit freiem Auge noch unter dem Mikroskop eine Spur von irgend einer Krystallisation bemerken. Anders jedoch verhält sich Paraffin der Essigsäure gegenüber. Diese Lösungen, ob gesättigt oder ungesättigt, scheiden bei der Abkühlung das Paraffin in Gestalt kleiner Schuppen, Blättchen, die sich vollkommen vom Lösungsmittel trennen, ab; in diesem Falle konnte ich in keiner Weise eine Gallerte erhalten. Selbst kochende Lösungen scheiden beim Abkühlen das Paraffin schuppig aus. Nebenbei gesagt, konnte ich niemals die sogenannten »Paraffinschuppen«, von geraden Linien und scharfen Kanten begrenzt, beobachten. Sie sind wie unvollständige Krystalle.

Das Paraffin kann also als ein Colloïd betrachtet werden, der Essigsäure gegenüber jedoch verhält es sich wie ein Krystalloïd. Durch die colloïdale Natur des Paraffins lässt sich sein Auftreten in Rohpetroleum als Vaseline erklären.

Ein ähnliches Verhalten anderer Körper verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber beobachtete in letzten Zeiten H. Paternò [1]).

Lemberg. Chem. Techn. Laborat. der k. k. Techn. Hochschule.

[1]) Gazet. chim. ital. 1889.

50. Peter Klason: Ueber die Darstellung von Chlorgas in den chemischen Laboratorien.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ohne Zweifel ist wenigstens für gewisse Fälle durch die Einführung des Chlorkalkes bei der Chlorbereitung eine bedeutende Erleichterung geschehen, aber Chlorkalk kann doch schwerlich ganz und gar Braunstein ersetzen. Nachfolgender Aufsatz hat den Zweck, einige weitere Verbesserungen besonders bei der Darstellung von Chlor mittelst Braunstein zu Wege zu bringen.

I. Darstellung von Chlorgas mittelst Braunstein und Salzsäure.

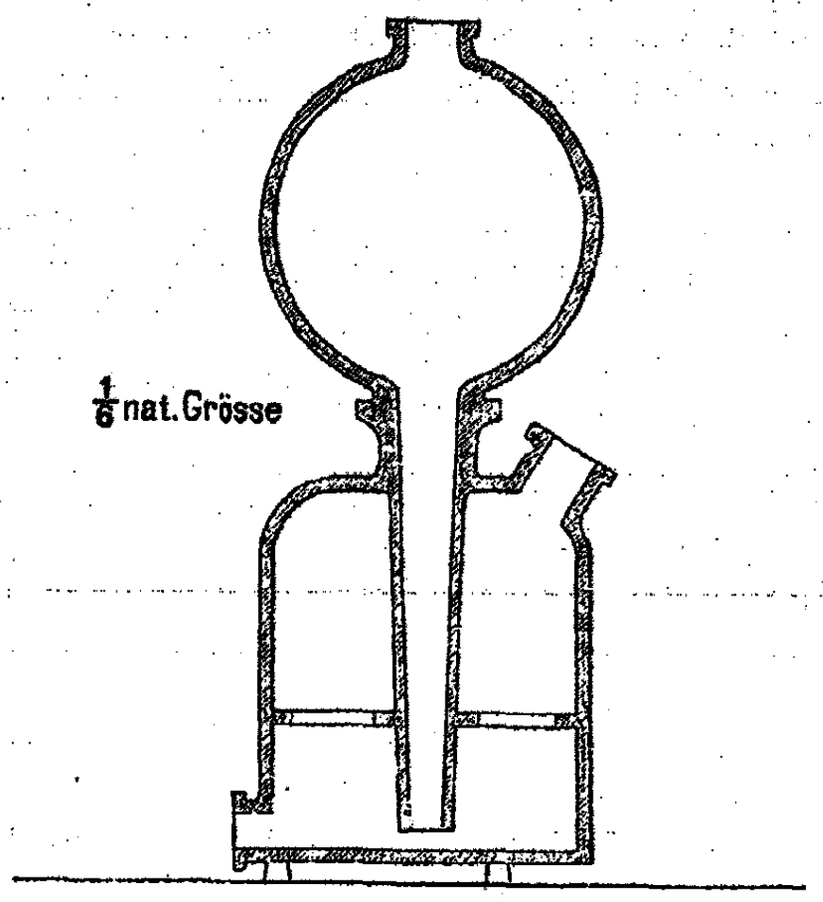
Mit Kenntniss von der Zusammensetzung des Braunsteins kann man freilich die Menge Salzsäure, die man zur Zersetzung gebraucht, berechnen, ebenso wie die Menge Chlor, welche dabei erhalten werden muss. Da indessen Braunstein weder von der Salzsäure vollständig zersetzt, noch die Säure ganz und gar verbraucht wird, so habe ich einige Bestimmungen gemacht, um den Grad der Vollständigkeit zu erfahren, bis zu welchem diese Zersetzung in Wirklichkeit geht. Unter Voraussetzung hinreichender Menge Salzsäure erhält man natürlich bei den verschiedenen Braunsteinen einen etwas variablen Procentgehalt der berechneten Menge Chlor. Von den Braunsteinsorten, die ich in berührter Hinsicht untersuchte, habe ich 75—85 pCt. von der berechneten Menge Chlor erhalten. Sogar bei der Anwendung von ziemlich fein pulverisirtem Braunstein hat die erhaltene Menge Chlor nicht die letzte Zahl überstiegen. Der Mangel rührt jedenfalls zum grössten Theil von nicht zersetztem Braunstein her.

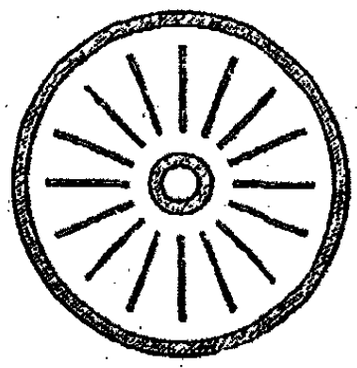
Die Menge Salzsäure, welche gebraucht wird, um den Braunstein zu zersetzen, ist für die verschiedenen Braunsteinsorten ziemlich dieselbe, nämlich 4 L 36procentiger Salzsäure auf 1 kg Braunstein.

Der niedrigste Gehalt von Chlorwasserstoff, welcher von der Salzsäure gefordert wird, um mit pulverisirtem Braunstein in der Wärme eine minimale Entwicklung von Chlorgas hervorzurufen, ist 8 pCt. Bei Anwendung von 36procentiger Salzsäure gehen also 16 pCt. des Chlorwasserstoffes verloren, und die höchste Menge Chlor, welche man von 1 L solcher Salzsäure erhalten kann, ist folglich 174 g. Gewöhnlich erhält man aber mit 90procentigem Braunstein nur 125—140 g Chlor pro Liter Salzsäure.

Um die Regulirung des Chlorstromes ohne Verlust von Chlor möglich zu machen, eine Sache, welche in vielen Fällen wünschens-

werth ist, habe ich einen Apparat aus gebranntem Thon anfertigen lassen, dessen Construction aus den nebenstehenden Figuren ohne weiteres verständlich ist.





Der untere Tubulus wird mittelst eines gewöhnlichen Korkes, welcher mit Vaselin überzogen ist, verschlossen. In dem mittleren Tubulus habe ich einen Gummipfropfen mit Glashahn angewendet. Wird der Gummipfropfen mit Vaselin eingerieben, so widersteht er sehr lange der Einwirkung des Chlors und behält sogar seine Weichheit. Diese auffällige Eigenschaft des Vaselins scheint davon herzurühren, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Vaselin ein glasurartiger Ueberzug auf dem Kautschuk gebildet wird, welcher gänzlich die weitere Einwirkung des Chlors ausschliesst.

Da der Apparat am besten im Wasserbad erwärmt wird, so ruht er auf kleinen Füssen, um den nöthigen Kochraum zwischen dem Apparat und dem Boden des Wasserbades zu erhalten. Als Wasserbad wende

ich einen eisernen Topf, 20 cm hoch und 25 cm im Durchmesser, an, welcher auf einem daran befestigten Ringe mit 17 cm langen Füssen ruht, an welchen ein Brenner festgesetzt ist. Auf diese Weise macht der Apparat incl. Wasserbad und Brenner ein Ganzes.

Der mittlere Raum des Apparates wird mit Braunstein in Stücken (ca. 3 kg) gänzlich gefüllt, worauf 2 L Salzsäure, aber nicht mehr, eingegossen werden. Nachdem die Säure durch das Wasserbad die nöthige Wärme bekommen hat, kann man den Chlorstrom beliebig reguliren. Sobald die Chlorentwicklung zu Ende ist, wird die Manganlösung durch den unteren Tubulus entleert, worauf neue 2 L Salzsäure eingegossen werden. Der Apparat mit Braunstein gefüllt verbraucht ca. 12 L Salzsäure.

Die durch die Erwärmung hervorgerufene Strömung in der Säure bewirkt, dass diese im Apparate in eben so hohem Grade verbraucht wird, als wenn diese Säure zusammen mit dem Braunstein in einem Kolben erwärmt würde. Für jede Füllung des Apparates mit dem Braunstein erhält man also ca. 1.5 kg Chlor und für jede Füllung mit Salzsäure ca. 250 g Chlor[1]).

Da bei der Schliessung des Apparates die Säure in das obere Gefäss hinaufgedrückt wird, so entwickelt sich natürlich mehr oder weniger Chlor aus dem oberen Tubulus. Wenn daher der Apparat im freien Zimmer aufgestellt ist, müssen die aus diesem Tubulus entwickelten Gase beseitigt werden. Am einfachsten geschieht dieses dadurch, dass der Tubulus durch einen Trichter von etwa 300 ccm verschlossen wird, welcher mit irgend einem festen alkalischen Absorptionsmittel, z. B. grob gepulverter Krystallsoda, gefüllt ist. Die Soda absorbirt vollständig sowohl das Chlor wie den Chlorwasserstoff. In den Stiel des Trichters wird zweckmässig ein Glasröhrchen eingesetzt, welches wohl verhindert, dass etwa flüssige Producte aus dem Trichter herunterlaufen, aber zugleich den aus dem Apparat entwickelten Gasen freien Durchgang gestattet.

II. Entwicklung von Chlorgas mittelst Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure.

Diese Methode zur Darstellung von Chlorgas findet jetzt wohl seltener Anwendung. Trotzdem sie früher in der Praxis ohne Zweifel viel angewendet worden war, scheint es, als ob von Anfang an keine diesbezüglichen genaueren Untersuchungen angestellt waren. Nach der Entdeckung der constanten Proportionen ist man von a priori aufgestellten Reactionsformeln ausgegangen. Da man dabei aber von zum Theil unrichtigen Voraussetzungen ausgegangen ist, wie ich hier

---

[1]) Solche Apparate werden von den Thonwaarenfabriken zu Höganäs in Schweden zu einem Preise von 11 Mark pro Stück verfertigt.

zu zeigen suchen will, so ist es gekommen, dass sowohl die Reactionsformeln wie die angegebenen Verhältnisse zwischen den Ingredienzien unrichtig angegeben sind.

Es ist allgemein angenommen worden, dass unter Voraussetzung von hinreichender Menge Braunstein und Schwefelsäure der ganze Gehalt des Chlors im Kochsalze in der freien Form erhalten werden kann. Inwiefern diese Annahme richtig ist, kann leicht experimentell festgestellt werden mittelst Bestimmung der Menge Chlor, welche laut der Formel:

$$MnCl_2 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$$

entwickelt werden kann.

Zur Verwendung kamen 396 g krystallisirtes Manganchlorür ($MnCl_2 + 4H_2O$), 240 g 90procentiger Braunstein (anstatt die berechnete Menge von 174 g reines Superoxyd) als feines Pulver und 392 g Schwefelsäurehydrat. Drei Versuche sind angestellt worden.

Versuch 1. Die Schwefelsäure wurde mit soviel Wasser (615 g) verdünnt, als erforderlich ist, wenn sich das gebildete Mangansulfat bei 100° vollständig aufgelöst halten soll. 47 g Chlor wurden entwickelt anstatt der berechneten 142 g Chlor. Da jedoch, wie oben angegeben ist, erst eine 8procentige Salzsäure den Braunstein anzugreifen anfängt, so kann niemals alles Chlor entwickelt werden. Es kann wohl nicht genau berechnet werden, wie viel Chlorwasserstoff sich in dem Reactionsgemisch nach der Chlorentwicklung als freie Salzsäure vorfand. Es lässt sich aber berechnen, dass es nicht über 40 g Chlorwasserstoff sein können. Folglich wurden höchstens 61 pCt. von dem Manganchlorür von der Schwefelsäure zersetzt.

Versuch 2. Hier wurde die Schwefelsäure mit nur 360 g Wasser verdünnt, wobei also ein Theil von dem bei der Reaction gebildeten Mangansulfat sich in fester Form abscheiden musste. Es wurden 87 g Chlor erhalten. Hier waren also ca. 70 pCt. von dem Manganchlorür durch die Schwefelsäure zersetzt.

Versuch 3. Die Schwefelsäure wurde mit nur 120 g Wasser verdünnt. 115 g Chlor wurden erhalten und somit ca. 80 pCt. von dem Manganchlorür durch die Schwefelsäure zersetzt.

Die vollständige Umsetzung von Manganchlorür und Schwefelsäure zu Mangansulfat und Chlorwasserstoff tritt somit deutlich erst ein bei vollständiger Abwesenheit von Wasser.

Wir gehen nun zur Reaction zwischen Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure über. Die Menge Wasser, womit die Säure verdünnt werden muss, wird von verschiedenen Verfassern ungleich angegeben. Auf Grund dessen, was zuvor angeführt ist, erhält man mehr Chlor, je weniger Wasser bei der Reaction gegenwärtig ist. Bei den hier unten besprochenen Versuchen ist die Schwefelsäure mit ihrem gleichen

Volumen Wasser verdünnt worden. Dergleichen Säure ist 62procentig und enthält beinahe 1 kg Säurehydrat auf 1 L.

Für diese Art der Chlorbereitung werden von den Verfassern zwei verschiedene Reactionsformeln angegeben:

1. $2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$.

Laut dieser Formel ist das berechnete Verhältniss in runden Zahlen: 3 Theile Kochsalz, 3 Theile Braunstein und 8 Theile Schwefelsäure. Dieselben Versuche zeigten an, dass dabei 71 pCt. von der Chlormenge frei erhalten wird. Dieses Resultat steht in vollständiger Uebereinstimmung mit dem oben erwähnten Versuch I. Das dritte Molekül Schwefelsäure setzt höchstens 60 pCt. von dem gebildeten Manganchlorür zu Mangansulfat um, dessen Löslichkeit in Wasser bei der Gegenwart von Natriumsulfat so gross ist, dass nichts davon ausfällt. Von den so erhaltenen 30 pCt. Chlorwasserstoff in freier Form werden 21 pCt. von dem Braunstein zersetzt, während der Rest in dem Reactionsgemisch als freie Salzsäure bleibt.

2. $2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2$.

Das nach dieser Formel berechnete Verhältniss ist in runden Zahlen: 10 Theile Braunstein, 12 Theile Kochsalz und 20 Theile Schwefelsäure. Dieselben Versuche ergaben, dass dabei 55 pCt. des Chlorgehaltes in freier Form erhalten wird.

Keine der angeführten Formeln drückt also den wirklichen Reactionsverlauf bei der Einwirkung von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure aufeinander in der Gegenwart von Wasser aus.

Dieses ist dagegen der Fall bei der folgenden Formel:

$$4NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + Na_2SO_4 + MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Das Verhältniss zwischen dem Braunstein und der Schwefelsäure ist dasselbe wie in der Formel I, die Kochsalzmenge ist aber hier doppelt so gross. Dafür erhält man circa 30 pCt. mehr Chlor.

Bei Anwendung von 90procentigem Braunstein ist das Verhältniss zwischen den Ingredienzien folgendes: 5 Theile Braunstein, 11 Theile Kochsalz und 14 Theile concentrirter Schwefelsäure mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt. Man erhält 95 pCt. von der berechneten Menge Chlor. Das angegebene Mischungsverhältniss ist auch das ökonomisch vortheilhafteste von allen.

Mehrere Verfasser geben eine ganz andere Erklärung über den chemischen Verlauf bei der Darstellung von Chlor nach dieser Methode, nämlich dass die Schwefelsäure mit einem Male das Kochsalz und den Braunstein angreifen soll, den letzteren unter Bildung von Mangansulfat und Sauerstoff. Der Sauerstoff schliesslich oxydirt in statu nascendi den gebildeten Chlorwasserstoff zu Wasser und freiem Chlor. Beobachtet man aber das Factum, welches aus den obenstehenden Unter-

suchungen deutlich hervorgeht, nämlich dass in einem Gemisch von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure in der Hauptreaction immer 4 Mol. Natriumchlorid auf 1 Mol. Mangansuperoxyd zur Wirkung kommen, ebenso wie, was aus dem Folgenden hervorgeht, dass in einem Gemische von Schwefelsäure, Salzsäure und Braunstein 1 Mol. Schwefelsäure bei weitem nicht 2 Moleküle Chlorwasserstoff ersetzen kann, so folgt deutlich daraus, dass die Freimachung des Chlors hier genau auf demselben chemischen Process beruht, als wenn nur Braunstein und Salzsäure auf einander einwirken.

III. Darstellung von Chlorgas mittelst Braunstein, Salzsäure und Schwefelsäure.

Die hierfür angegebene Formel ist:

$$MnO_2 + 2HCl + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2.$$

Das Mischungsverhältniss [1]) wird so angegeben: 1 Theil Braunstein, 2 Theile Salzsäure von 1.14 spec. Gewicht (laut der Formel sollte die Säure ein specifisches Gewicht von 1.18 haben. Solche Säure wurde auch bei der folgenden Controllbestimmung angewendet) und 1 Theil Schwefelsäure mit seinem gleichen Gewicht Wasser verdünnt.

Wie aus dem Vorangehenden leicht einzusehen ist, ist diese Methode sowohl theoretisch unrichtig, wie ökonomisch unzweckmässig. Höchstens 80 pCt. von dem Chlorgehalt in der Salzsäure kann in freier Form erhalten werden, und diese Menge wird im vorliegenden Fall durch die Gegenwart des Wassers bedeutend herabgedrückt. Bei directen Versuchen erhielt ich 65 pCt. des Chlorgehaltes in freier Form.

IV. Darstellung von Chlorgas mittelst Chlorkalk und Salzsäure.

Diese Methode wurde, wie bekannt, durch Winkler [2]) eingeführt. Er formte den Chlorkalk zusammen mit Gyps in Würfeln, welche in einen Kipp'schen Apparat eingelegt, mit schwefelsäurefreier Salzsäure Chlor entwickeln.

Die Unbequemlichkeiten in dieser Methode liegen darin, dass der Chlorkalk auf obengenannte Weise präparirt sich rasch verschlimmert [3]), und dass der Gyps bisweilen den Apparat verstopft. Aus diesem Grunde hat neulich J. Tiede [4]) angegeben, dass der Chlorkalk ebenso

---

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie, 2. Theil, S. 184.

[2]) Diese Berichte XX, 184.

[3]) Ein gekauftes Präparat enthielt bei der Ankunft 11.5 pCt. Chlor. Nach Verlauf von einem Jahre gab das Präparat mit Salzsäure nur Spuren von Chlor.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 253.

leicht ohne Zusatz von Gyps in Kuchen gepresst werden kann, wodurch die erwähnten Ungelegenheiten vermieden werden können.

Ich habe auch einige Versuche mit Chlorkalk und Salzsäure angestellt und bin dabei zu dem Resultate gekommen, dass es ganz überflüssig ist, den Chlorkalk erst zu formen. Man füllt ganz einfach einen Kipp'schen Apparat mit pulverförmigem Chlorkalk an. Der Chlorkalk fällt nur spurenweise in den unteren Raum nieder, wenn auch die Oeffnung zwischen den Abtheilungen ziemlich gross ist. Eine etwaige Verstopfung im Apparat, welche dessen Function hindern könnte, tritt niemals ein, doch ist es vortheilhaft wegen der dann gleichmässigen Abnutzung des Chlorkalkes, dass man mit einem Glasstabe ein Loch nach unten zu durch den Chlorkalk macht. Auch wenn dieses Loch theilweise einfällt, geht doch der entwickelte Chlorstrom dadurch, anstatt sich, wie sonst eintreten kann, mehrere Bahnen durchzubrechen.

Winkler[1]) hat neulich die Aufmerksamkeit auf die Selbstverbrauchung gerichtet, welche der Chlorkalk allmählig erleidet, aus dem Grunde, dass das Chlorgas »in dem Maasse, in welchem es sich entwickelt, von der Säure verschluckt wird«.

Dieses von Winkler besprochene Verhalten, dass die Salzsäure den Chlorkalk zu lösen fortfährt, auch wenn der Apparat geschlossen ist, findet aber nur so lange statt, bis ungefähr ein Drittel des Chlorkalkes gelöst ist, aber nicht länger. Wenn der Apparat in Ruhe steht, ist die Säure nachher immer von dem Chlorkalk geschieden. Die Menge Chlorkalk, welche auf diese Weise gelöst wird, scheint indessen zu gross zu sein, als dass die Ursache ausschliesslich in der Absorption der Salzsäure durch Chlor liegen kann. Das angeführte Verhältniss scheint vielmehr zum grössten Theil seinen Grund darin zu haben, dass der Chlorkalk anfangs mit Chlor nicht vollständig gesättigt ist. Das von Winkler empfohlene Einblasen von Luft in den Apparat nach jeder Benutzung scheint daher wenig zu nutzen, wenigstens wenn ungeformter Chlorkalk zur Verwendung kommt. Ein gefüllter Apparat wurde, nachdem circa $^1/_4$ des Chlorkalkes gelöst war, 3 Monate sich selbst überlassen. Während der ganzen Zeit war das Niveau der Säure einige Centimeter unter dem Chlorkalk.

Mittlerweile unterliegt der Chlorkalk in dem Apparat mehr oder weniger langsam derselben Veränderung wie an und für sich. Das Hypochlorit setzt sich um in Chlorid und Chlorat, wobei zugleich kleine Mengen Sauerstoff freigemacht werden.

Die Vortheile dieser Methode für die Herstellung des Chlorgases in kleineren Mengen und wo die absolute Reinheit des Gases nicht nöthig ist, sind offenbar. Anstatt einen in den Kipp'schen Apparat ein-

[1]) Diese Berichte XXII, 1076.

geschliffenen Glashahn zu verwenden, ist es viel zweckmässiger, einen Kautschukstopfen mit Glashahn zu benutzen. Der Stopfen wird, wie erwähnt, mit einem schützenden Ueberzug von Vaselin überzogen. Das untere Gefäss wird zweckmässig durch einen gewöhnlichen Kork, auch mit Vaselin überzogen, verschlossen.

Gilt es aber, Chlorgas in grösseren Mengen zu gewinnen, so ist es viel vortheilhafter, das Chlor mittelst Braunstein und Salzsäure in dem hier vorher beschriebenen Thonapparat zu entwickeln. Man erhält das Chlorgas auf diese Weise billiger und in grösseren Mengen für jeden Satz, ebenso ist die Mühe für jede neue Füllung des Apparates bedeutend kleiner.

Lund, den 3. Februar 1890.

51. Albert Hafner: Ueber einige Derivate des *p*-Nitrobenzylchlorids.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXI.]

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Für die nachstehenden Untersuchungen, die bereits vor zwei Jahren ausgeführt worden sind, diente als Ausgangsmaterial *p*-Nitrobenzylchlorid, welches mir in grösserer Quantität von Hrn. Prof. A. W. von Hofmann gütigst zur Verfügung gestellt wurde.

Schon vor mehreren Jahren hat Julius Strakosch [1]) das secundäre und das tertiäre Amin aus diesem Chlorid dargestellt, vermochte jedoch nicht auf irgend eine Weise das primäre zu gewinnen. Ich stellte mir deshalb zunächst die Aufgabe, zu diesem nach der bekannten Gabriel'schen Methode [2]) mittelst Phtalimidkalium zu gelangen und hierauf einige Derivate der Base darzustellen. Da nun diese inzwischen nach derselben Methode auch von H. Salkowski [3]) zum Zwecke der Ueberführung in das entsprechende Amidobenzylamin bereitet worden ist und die hierüber vorliegenden Beobachtungen mit den meinigen völlig übereinstimmen, so möchte ich nur noch ergänzend erwähnen, dass das

[1]) Diese Berichte VI, 1056.
[2]) Diese Berichte XX, 2224.
[3]) Diese Berichte XXII, 2142.

p-Nitrobenzylamin

ebenso wie die entsprechende *o*- und *m*-Verbindung ein stark basisches Oel repräsentirt, das sofort Kohlensäure aus der Luft anzieht und dabei zu weissen Krystallen erstarrt.

Von Derivaten der *p*-Nitrobase wurden folgende dargestellt:

Das Chlorhydrat, $NO_2C_7H_6NH_2.HCl$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen schwer in Alkohol; aus ersterem erhält man farblose Blättchen, die sich bei ca. 220° zu zersetzen beginnen. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

Ber. für $C_7H_9N_2O_2Cl$		Gefunden
C	44.54	44.25 pCt.
H	4.77	4.73 »
N	14.86	15.03 »
Cl	18.82	19.22 »

Das Platinsalz, $(C_7H_8N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, erhält man aus einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in orangefarbenen Krystallen. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_7H_8N_2O_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	27.24	27.19 pCt.

Das salpetersaure Salz gewinnt man durch Zusatz von conc. Salpetersäure zu einer alkoholischen Lösung der freien Base. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, aus welchem man bei langsamer Verdunstung citronengelbe, flache Nadeln erhalten kann, die gegen 200° sich zersetzen.

In ganz ähnlicher Weise, wie das Nitrat, erhält man das Pikrat.

Behandelt man eine ziemlich verdünnte wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit und erwärmt, so schiessen alsbald wasserhelle, feine Nadeln an, die in ihren Eigenschaften den bereits von Beilstein und Kuhlberg[1]) und von Basler[2]) dargestellten *p*-Nitrobenzylalkohol repräsentiren. Schmelzpunkt 93°.

p-Nitrobenzylacetamid, $NO_2C_6H_4CH_2NHC_2H_3O$. In einem Kölbchen mit aufgesetztem Glasrohre werden 4 g salzsaures *p*-Nitrobenzylamin mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat ca. ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf mit Wasser verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge einer braunen gelatinösen Masse ab; man filtrirt ab, neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak, wonach wasserlösliche, farblose Nadeln des *p*-Nitrobenzylacetamids anschiessen, welche bei 133° schmelzen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 343.

[2]) Diese Berichte XVI, 2715.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	55.67	55.40 pCt.
H	5.15	5.44 »

Amsel und Hofmann [1]), welche diesen Körper durch Nitrirung des Benzylacetamids erhielten, geben den Schmelzpunkt zu 125° an.

p-Nitrobenzylbenzamid, $NO_2C_6H_4CH_2NH.COC_6H_5$, wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat mit Benzoylchlorid im kleinen Ueberschusse in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen im Oelbade auf 140—150° bis zur Lösung erhitzt. Diese erstarrt beim Erkalten sofort zu einer weissen Masse, aus der man unzersetztes Benzoylchlorid durch Auskochen mit Wasser entfernt. Der Rückstand wird durch 2—3 maliges Umkrystallisiren aus Alkohol in seidenglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156° erhalten. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C	65.63	65.30 pCt.
H	4.69	4.98 »
N	10.93	11.19 »

p-Nitrobenzylharnstoff, $NH_2.CO.NHCH_2C_6H_4NO_2$. Eine Lösung von salzsaurem Amin wird mit frisch bereitetem, aufgeschwemmtem Silbercyanat auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit tritt unter Aufschäumen eine Reaction ein. Man dampft zur Trockene ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol, von welchem der Harnstoff leicht aufgenommen wird. Er ist unlöslich in Wasser und Benzol, dagegen leicht löslich in Eisessig und Alkohol und schiesst aus letzterem in blassgelben, spiessförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 196—197° an. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_9N_3O_3$	Gefunden
C	49.23	49.27 pCt.
H	4.62	4.91 »
N	21.54	21.62 »

Es sei noch bemerkt, dass bei Anwendung von Kaliumcyanat statt des Silbersalzes selbst nach mehrmaligem Eindampfen der Lösung und Erhitzen bis auf 150° eine Umsetzung nicht erzielt werden konnte.

p-Nitrobenzylamin und Schwefelkohlenstoff. Versetzt man eine ätherische Lösung der freien Base mit Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung das dithiocarbaminsaure Salz, $NO_2C_6H_4CH_2NH.CS.SH.NH_2CH_2C_6H_4NO_2$,

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1286.

als schwach gelb gefärbte krystallinische Masse aus. Abfiltrirt, getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisirt, beginnt sie bei 120° sich dunkler zu färben und schmilzt bei 193°. Eine Schwefelbestimmung lieferte folgenden Zahlenwerth:

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_4O_4S$	Gefunden
S	16,84	17.14 pCt.

Durch Kochen der wässrigen Lösung des Schwefelkörpers mit Eisenchlorid konnte eine Bildung von Senföl nicht beobachtet werden.

Erhitzt man das dithiocarbaminsaure Salz mit überschüssigem Alkohol am Rückflusskühler, so setzt es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung in den

p-Dinitrodibenzylthioharnstoff, $CS[NHC_7H_6NO_2]_2$,

um. Sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, giesst man die klare Lösung in kaltes Wasser, wodurch sämmtlicher Harnstoff als Krystallmasse ausfällt. Er krystallisirt in braunen, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche bei 202° unter Zersetzung schmelzen und von Alkohol schwer, etwas leichter von Eisessig aufgenommen werden. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_4S$	Gefunden
C	52.02	51.78 pCt.
H	4.05	4.28 »
N	16.18	16.36 »
S	9.25	9.28 »

Wird eine alkoholische Lösung dieses Harnstoffs mit Quecksilberoxyd unter Rückflusskühlung gekocht, so tritt alsbald unter Ausscheidung von Quecksilbersulfid eine Trübung ein, während sich zugleich die Wandung des Gefässes mit farblosen Krystallen von

p-Dinitrodibenzylharnstoff, $CO[NHC_7H_6NO_2]_2$,

beschlägt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit engt man ein und krystallisirt die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle einigemal aus Eisessig um. Man erhält silberglänzende Nadeln, die bei 224° zu zerfallen beginnen und bei 234° vollständig schmelzen; sie sind schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_5$	Gefunden
C	54.55	54.20 pCt.
H	4.24	4.62 »

Derselbe Harnstoff entsteht, wenn man eine ätherische Lösung der Base mit einer benzolischen Lösung von Phosgen vermischt.

p-Nitrobenzylcarbaminsaures Aethyl, $(OC_2H_5).CO.NHC_7H_6NO_2$, bildet sich sehr leicht beim Vermischen einer ätherischen Lösung des Amins mit Aethylchlorocarbonat und wird dem

Reactionsproduct mit Aether entzogen. Die Substanz ist leicht löslich in Aether und krystallisirt daraus in seidenglänzenden, strahlenförmig gruppirten, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 116—117°.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$	Gefunden
C	53.57	53.30 pCt.
H	5.35	5.59 »
N	12.50	12.52 »

Dieses Urethan ist auch in Alkohol sehr leicht, und schwer in Wasser löslich.

Die Reduction des *p*-Nitrobenzylphtalimids mit Zinn und Salzsäure

wurde in der Erwartung studirt, dass sich lediglich die Nitrogruppe in die Amidogruppe verwandeln würde: in der gewonnenen Verbindung sollte die Amidogruppe durch verschiedene Atome resp. Radicale ersetzt und die erhaltenen Producte durch Abspaltung der Phtalsäure in substituirte Benzylamine übergeführt werden. Die Reaction verläuft indess in etwas anderer Weise.

In einem geräumigen Kolben wurde zu einem Gemenge von 30 g Zinn und 150 ccm concentrirter Salzsäure allmählich 10 g fein pulverisirtes *p*-Nitrobenzylphtalimid eingetragen und über freiem Feuer erhitzt. Alsbald trat unter Aufschäumen eine heftige Reaction ein, und nach ca. 20 Minuten war von der ursprünglichen Substanz nichts mehr zu bemerken. Die noch heiss filtrirte Lösung schied nach Verdünnen mit kaltem Wasser und nach mehrstündigem Stehen schwach grau gefärbte Krystalle eines Zinndoppelsalzes aus.

Die Lösung des Zinnsalzes wurde mit einem starken Ueberschuss von Kalilauge (zur Wiederauflösung des Zinns) versetzt, die bleibende Fällung, welche neben der neuen freien Base noch Spuren von Zinn enthielt, abfiltrirt, getrocknet und mit ca. 300 ccm heissem absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der filtrirten Lösung schieden sich schöne, perlmutterglänzende Krystallblättchen aus, die schon nach einmaliger Umkrystallisation den constanten Schmelzpunkt 187—188° zeigten und bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten:

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	75.63	75.53	75.16 pCt.
H	5.88	6.30	6.39 »
N	11.77	11.91	— »

Die neue Base ist mithin nicht das erwartete Amidobenzylphtalimid, $NH_2C_7H_6N : C_8H_4O_2 = C_{15}H_{12}N_2O_2$, sondern aus dieser Verbindung offenbar durch weitere Reduction:

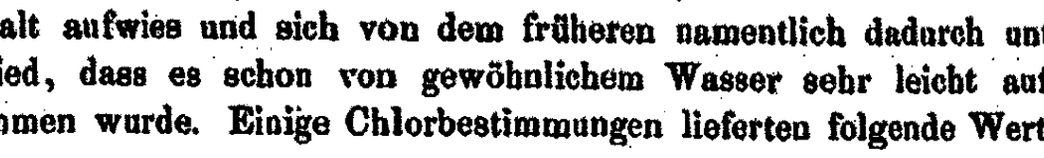
$$C_{15}H_{12}N_2O_2 + 2H_2 = H_2O + C_{15}H_{14}N_2O$$

hervorgegangen in ähnlicher Weise, wie Phtalimid nach Gräbe[1]) in Phtallmidin übergeht:

$$C_6H_4(CO)_2NH + 2H_2 = H_2O + C_8H_7NO.$$

Die Base $C_{15}H_{14}N_2O$ wird demnach als

p-Amidobenzylphtalimidin,



bezeichnet. Die Ausbeute beträgt etwa 58 pCt. der Theorie.

Derivate des Amidobenzylphtalimidins.

Halogensalze. Die Base wurde in einer Schale mit wenig concentrirter Salzsäure zu einem Brei angerieben, auf dem Wasserbade mit möglichst wenig Wasser in Lösung gebracht und schliesslich mit einem grossen Ueberschusse von heisser concentrirter Salzsäure versetzt; beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem weissen Krystallbrei, der abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.

Das Salz löste sich in Wasser erst nach Zusatz einer Säure völlig auf und stimmte bei der Analyse auf die Formel $C_{15}H_{14}N_2O \cdot HCl$.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O \cdot HCl$		Gefunden
Cl	12.78	12.81 pCt.
N	10.22	10.30 »

Dieses Chlorhydrat liess sich merkwürdigerweise nicht wieder darstellen, indem jedesmal ein Salz entstand, das einen höheren Chlorgehalt aufwies und sich von dem früheren namentlich dadurch unterschied, dass es schon von gewöhnlichem Wasser sehr leicht aufgenommen wurde. Einige Chlorbestimmungen lieferten folgende Werthe:

I.	II.	III.
14.05	14.02	14.48 pCt.

Die hieraus abgeschiedene Base hatte den unveränderten Schmelzpunkt 187—188°.

Unter diesen Umständen war es natürlich von Interesse zu wissen, ob beim **bromwasserstoffsauren** Salze sich ähnliche Verhältnisse zeigten. Dieses wurde in ganz derselben Weise dargestellt, wie das Chlorhydrat, ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Die Analyse hiervon ergab ein sehr überraschendes Resultat, indem die gefundenen Werthe ziemlich genau für eine Verbindung von 2 Molekülen Base mit 3 Molekülen Säure stimmten.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2598.

	Berechnet für $(C_{15}H_{14}N_2O)_2, 3HBr$	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O, HBr$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	50.07	56.43	50.18	—	pCt.
H	4.31	4.70	4.67	—	»
Br	33.38	25.08	33.03	33.18	»

Das lösliche Chlorhydrat und das Bromhydrat wurde für diese einzelnen Bestimmungen bei 100° getrocknet. Ein dem normalen Chlorhydrat entsprechendes Salz wurde nicht erhalten.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{14}N_2O, HCl)_2PtCl_4$, erhält man in kleinen oktaëdrischen Krystallen, wenn man die Base in wenig Salzsäure löst, die Lösung mit Wasser verdünnt und hierauf in der Kälte mit verdünnter Platinchlorid-Lösung versetzt. Es zerfällt über 200° ohne zu schmelzen; bei 100° getrocknet ergab es:

	Berechnet für $(C_{15}H_{14}N_2O, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
Pt	21.95	21.89	21.91	pCt.

Das Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich in schwer löslichen, gelben Nadeln ab, wenn man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Pikrinsäure vermischt. Es beginnt bei 190° sich zu zersetzen:

	Ber. für $C_{21}H_{17}N_5O_8$	Gefunden	
C	53.96	53.48	pCt.
H	3.64	3.87	»
N	14.99	15.11	»

Das Zinndoppelsalz, wie es oben erhalten wurde, schmilzt, nachdem man es aus angesäuertem Wasser umkrystallisirt, bei 183° zu einer klaren Flüssigkeit. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt 25.13 pCt. Zinn (berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O \cdot HCl, SnCl_2 = 25.49$ pCt.).

Versucht man die Base mit concentrirter Salzsäure in ähnlicher Weise wie das *p*-Nitrobenzylphtalimid (s. oben) zu spalten, so erhält man eine gelbbraune homogene Lösung, die, verdampft und mit Wasser aufgenommen, auf Zusatz von Ammoniak eine unbrauchbare klumpige Masse liefert.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass nach gleichzeitigen Versuchen des Hrn. Prof. Gabriel *o*-Nitrobenzylphtalimid von einem Gemenge von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen wird; dagegen scheint wieder der *m*-Körper, von welchem mir eine geringe Menge zur Verfügung stand, dem *p*-Körper sich ganz ähnlich zu verhalten: wenigstens konnte eine basische Verbindung von dem Schmelzpunkt 118° abgeschieden werden.

Acetyl-*p*-Amidobenzylphtalimidin, $C_6H_6O:NC_7H_6NH.C_2H_3O$, erhält man aus der Base $C_{15}H_{14}N_2O$ durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid; die dabei entstandene klare Lösung wird vorsichtig mit kaltem Wasser versetzt, wodurch sich ein braunes krystallinisches Pulver absetzt, das, aus Alkohol umkrystallisirt, folgende Zahlen lieferte:

	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C	72.86	72.43 pCt.
H	5.71	6.16 »
N	10.00	10.05 »

Diese Verbindung schmilzt bei 226—227° und ist leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich.

p-Oxybenzylphtalimidin, $C_6H_6O:NC_7H_6OH$. Eine Lösung von 1.5 g *p*-Amidobenzylphtalimidin in 2.5 ccm concentrirter Salzsäure und 100 ccm Wasser wird unter Abkühlung und Umrühren allmählich mit einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit versetzt, bis eine kleine Probe auf Jodstärkepapier eben eine Blaufärbung hervorruft. Die Lösung wird langsam erwärmt, worauf sie sich unter Stickstoffentwicklung in einen rothen Krystallbrei verwandelt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man lange, rothe, schwerlösliche Nadeln, die von 187—198° schmelzen.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	75.31	74.73	74.73 pCt.
H	5.44	5.85	5.86 »
N	5.86	6.00	— »

Dieses Phenol ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fixen Alkalien, nicht in Ammoniak. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie.

Der Versuch, die vorliegende Oxyverbindung durch Salzsäure zu zerlegen, gab etwas bessere Resultate, als sie weiter oben gelegentlich der Untersuchung des Amidobenzylphtalimidins erhalten worden sind. Als nämlich 3 g des Phenolkörpers mit 10 ccm concentrirter Salzsäure im Digestionsrohr ca. 3 Stunden auf 160—170° erhitzt wurden, resultirte neben viel Harz (ca. 2 g) eine geringe Menge von Krystallen. Man verdünnte das Product mit wenig kaltem Wasser, filtrirte und dampfte das Filtrat zur Trockene ein. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, abermals filtrirt, eingedampft und diese Operation so oft wiederholt, bis ein völlig wasserlöslicher Rückstand verblieb. Letzterer erwies sich als das Chlorhydrat einer in Wasser leicht löslichen Base. Da inzwischen das Material ausgegangen war, so musste leider auf eine Isolirung und auf genaueres Studium der Base selbst ver-

ziehtet werden; doch wurde wenigstens ein Platinsalz dargestellt. Dieses ist ein schön krystallisirendes und bei 225° sich zersetzendes Salz, dem der Analyse zufolge die Formel $(C_8H_9NO_2, HCl)_2PtCl_4$ zukommt:

	Ber. für $(C_8H_9NO_2, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	27.28	26.80 pCt.
C	27.00	26.99 »
H	2.81	3.20 »

Die in dem Salze enthaltene Base würde also durch die Formel $C_8H_9NO_2$ ausgedrückt sein. Die Entstehung einer solchen Base aus dem Oxybenzylphtalimidin liesse sich durch die Gleichung:

$$C_8H_6ON.C_7H_6OH + 2H_2O = C_8H_9NO_2 + OH.C_7H_5.OH$$

ausdrücken. Dieser Spaltungsprocess bedarf natürlicherweise noch einer eingehenderen Untersuchung.

---

52. W. Will und J. Pinnow: Chemische Untersuchung eines Meteoriten von Carcote (Chile).

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXII; vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 10. Februar 1890.]

Durch die Güte des Hrn. Professor v. Sandberger wurde uns im Januar 1889 ein in Chile bei Carcote (3800 m) in der Wüsten-Cordillere gefundener Meteorit in Gestalt eines grobkörnigen Pulvers behufs quantitativer Analyse übermittelt. Die mineralogische Untersuchung und qualitative Analyse hat Prof. v. Sandberger ausgeführt und die Resultate derselben in dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. 1889, Bd. II. p. 173 nebst einem Auszug der Resultate der quantitativen Analyse des Minerals, welche wir auf seine Veranlassung vorgenommen, ausführlich mitgetheilt. Bezüglich der Auffindung des Steines und seiner äusseren Beschaffenheit resp. der mineralogischen Eigenschaften verweisen wir im Wesentlichen auf jene Arbeit. Wir entnehmen derselben das Folgende:

Die Hauptmasse des Meteoriten, etwa 80 pCt., bilden zwei Silikate, ein durch Salzsäure zersetzbares, dessen mikroskopische Untersuchung schon auf ein olivinartiges Mineral hindeutet und ein gegenüber Salzsäure beständiges. Letzteres ist quarzhart, farblos, hat Andeutungen von rechtwinkliger Spaltbarkeit und enthält zum Unterschiede von ersterem Kalk, Thonerde und Alkalien, wonach Prof. v. Sandberger

dasselbe als einen Körper der Diopsidgruppe ansprach. In geringer Menge findet sich überall eingestreut Chromeisenstein. Wichtiger erscheint ein Schwefeleisen, das in bronzefarbenen, oft deutlich parallel der Basis schalig abgesonderten Körnern von wechselnder Grösse, welche selten 2.5 mm Breite erreichen, auftritt und sich in keiner Weise von dem gewöhnlichen Magnetkiese unterscheidet.

Viel häufiger erscheinen durch die ganze Masse zerstreut Körner oder seltener auch kleine Bleche von lichtstahlgrauem Nickeleisen, welche bei etwas beträchtlicheren Dimensionen stets Widmannstätten'sche Figuren als äusserst feines, rechtwinkliges Netzwerk erkennen lassen. Die Körner sind höchstens 1.6 mm breit und 4 mg schwer. Hierzu kommen Verwitterungsproducte des Nickeleisens. Ein recht kleiner Theil des als Nickeleisen gefundenen Eisens und Nickels (s. u.) gehört unzweifelhaft zum Rhabdit G. Rose's. Dazu sind zu rechnen silberweisse stabförmige Kryställchen, welche einzeln, zuweilen auch paarweise und unter spitzen Winkeln sich kreuzend, in dem Nickeleisen eingewachsen sind, von welchem sie aber durch ihre Farbe wie immer grell abstechen. Leider konnten sie der weitaus zu geringen Menge wegen nicht isolirt werden. Aber wie die metallischen Bestandtheile, so ist auch das Schwefeleisen und das durch Säure nicht zersetzbare Silicat ein wenig verwittert, was hinsichtlich des Silicates Hr. Prof. v. Sandberger auch unter dem Mikroskop nachgewiesen hat.

Schliesslich enthält der Meteorit eine überaus merkwürdige Substanz; sie ist mattschwarz, von grosser Härte (9), wird von keiner Säure angegriffen und besteht nur aus Kohlenstoff. Sie bildet an einer Stelle eine Ausscheidung von 3 mm Breite, in der auch Nickeleisen, in Flimmern eingewachsen, auftritt. Es scheint hier schwarzer Diamant in ähnlicher Weise, jedoch in etwas angewittertem Zustande vorzuliegen, wie er neuerdings in einem russischen Meteorsteine beobachtet worden ist [1]).

Kohlenstoff ist ferner auch in Form von durch Aether extrahirbaren, organischen Substanzen in unwägbarer Menge gefunden worden, die beim Erhitzen verkohlten.

Zum Zweck quantitativer Analyse wurden uns 65 g des vorbeschriebenen Minerals in Form groben Pulvers gütigst überlassen. Wir geben im Folgenden die Resultate derselben und zwar in der Art, dass alle Angaben sich auf lufttrockenes Material beziehen. Das Verhältniss von feuchtem Material zu lufttrockenem wurde festgestellt durch Stehenlassen einer Probe (etwa 2 g) bis zu constantem Gewicht unter dem Exsiccator. Beim Erhitzen dieser Probe im Wasserbadtrockenschranke fand ein weiterer geringer Gewichtsverlust statt. Da

---

[1]) Der Meteorit von Nowo Urèi, von M. Jerofejeff und P. Latschinoff. Verh. d. Russ. Kais. mineral. Ges. Bd. XXIV pg. 1—34.

die qualitative Analyse ergeben hatte, dass der Meteorit wesentlich angegriffen war, so schien es nöthig, zunächst die wasserlöslichen Bestandtheile zu untersuchen. Es wurden 2 g 3mal mit kochendem Wasser ausgelaugt. Der Abdampfungsrückstand betrug 0.476 pCt. Die Untersuchung ergab, dass derselbe sich folgendermaassen zusammensetzte:

0.161 pCt. Kalk,
0.040 pCt. Magnesia,
0.131 pCt. Schwefelsäureanhydrid (in besonderer Probe bestimmt),
0.144 pCt. (Rest) Chlorkalium, Kaliumsilicat u. a. m.

Eisen war nicht nachweisbar.

Bei der Analyse der Meteorite spielt vor Allem die Bestimmung der metallischen Bestandtheile eine wesentliche Rolle. Wir bedienten uns hierzu nach dem Vorgange von Friedheim des Quecksilberchlorid-Ammoniak-Doppelsalzes $HgCl_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$, von welchem wir 12 g in einem Liter frisch ausgekochten, destillirten Wassers lösten. In einem Bunsen'schen Filtrirkolben, der mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen geschlossen war, in dessen Bohrung ein Geissler'scher Hahn passte, wurden etwa 5 g des Pulvers nach dem Auspumpen der Luft mit je 150 ccm Lösung 8mal 3—4 Stunden digerirt. Nach der letzten Digestion zeigten 2 ccm des Filtrates nach dem Aufkochen mit Salpetersäure und Zusatz von Alkohol nur überaus schwache Röthung mit Rhodankalium. Aus sämmtlichen Filtraten wurde in der Siedehitze das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt; die Niederschläge wurden getrocknet, geglüht und der Rückstand in Königswasser gelöst. Nach Verjagung der Salpetersäure wurde Kupfer und Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und zusammen als Oxyde bestimmt, was bei den nahezu gleichen Aequivalentgewichten dieser Metalle sehr wohl zulässig ist. Das eisenhaltige Filtrat wurde zur Haupteisenmenge gegeben. Nach dem Verjagen fast aller freien Säure wurde mit Wasser aufgenommen, mit Ammon und kohlensaurem Ammon neutralisirt, der eben entstandene Niederschlag durch einige Tropfen concentrirter Salzsäure weggenommen, mit Ammoniumacetat versetzt und aufgekocht. Nachdem einige Male unter Decantation ausgewaschen war, wurde der Niederschlag gelöst und die Operation wiederholt. Nach der dritten Fällung waren im Filtrate kaum noch Spuren von Nickel nachzuweisen. Eine sechs- bis siebenmalige Fällung, wie Friedheim[1]) sie vorschlägt, scheint uns unnöthig und der Menge der Ammonsalze wegen nur lästig. Der Eisenniederschlag wurde in üblicher Weise weiter behandelt. Nickel und Kobalt aber wurden

[1]) C. Friedheim. Ueber die chemische Zusammensetzung der Meteorite von Alfianello und Concepcion. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Berlin 1888. XII. pg. 1—23.

nach dem Verjagen der Ammonsalze, Lösen des Rückstandes in Königswasser, Verjagen der freien Säure, mit Schwefelwasserstoff in stark essigsaurer Lösung nach Finkener in einer Druckflasche gefällt. Nach dem Wiederlösen wurden die Metalle heiss durch Kali unter Bromzusatz gefällt und als Metalle bestimmt. Im Filtrate wurde das Mangan als Mangansuperoxydhydrat gefällt und als Mn_3O_4 bestimmt.

Bei der zweiten Analyse wurden von vorn herein mit einer Lösung von 12 g Quecksilberdoppelsalz in 200 g Wasser wieder etwa 5 g des Pulvers, diesmal aber 2 Tage lang unter häufigem Umschütteln, digerirt und die Digestion 2mal mit einer Lösung von je 2 g Salz in 150 g Wasser während je eines Tages wiederholt. Das Verfahren war wesentlich abgekürzt und einer befürchteten Oxydation unangegriffenen Nickeleisens so mit Sicherheit vorgebeugt. Dass eine solche Oxydation nicht so leicht statt hat, beweist das Resultat. Es stehen gegenüber:

	I.	II.
Fe	7.14	7.28 pCt.

Der zweite wichtige Punkt ist die Trennung beider Silicate von einander. Nach Rammelsberg's Vorschlag wurde das rückständige Pulver mit verdünnter Salzsäure (1 HCl. von 1.24 sp. G. 1 H_2O) 1—2 Stunden auf dem Wasserbade behandelt, die Lösung mit siedendem Wasser verdünnt, decantirt nach dem Absitzen und diese Operation noch zweimal wiederholt. Von Zeit zu Zeit wurde das verdampfte Wasser ersetzt, damit die Säure bei zu hoher Concentration nicht auch das zweite Silikat angreife. Trotz dieser Vorsichtsmaassregel stellte sich heraus, dass die Salzsäure unregelmässig eingreift. Denn bei der ersten Analyse wurde weniger Eisenoxydul und mehr Magnesia gefunden als bei der zweiten, und zeigte sich bei der Analyse des unaufgeschlossenen Theils entsprechend mehr Eisenoxydul und weniger Magnesia. Nach Abscheidung der Kieselsäure wurde Eisen und Thonerde von auch hier in Folge der Verwitterung vorgefundenem Nickel, Mangan und der Magnesia wie oben geschieden und Eisen und Thonerde nach Finkener durch Natron getrennt. Nickel wurde wie oben als Schwefelnickel und Mangan als Schwefelmangan gefällt.

Dem zweiten Silicate wurde die beigemengte Kieselsäure durch mehrmaliges Auskochen mit concentrirter Sodalösung, in welcher etwas mehr als die berechnete Menge Natrium zu Natron aufgelöst war, entzogen.

Dem durch Säuren nicht aufschliessbaren Silicate war Chromeisenstein beigemengt, der durch Kalium-Natriumcarbonat vollständig aufgeschlossen und auch bei der Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure stark angegriffen wurde. Es wurde nun in einem Theile nach dem Aufschliessen mit Kalium-Natriumcarbonat und Abscheiden der Kieselsäure Eisen, Chrom und Thonerde durch zwei-

malige Fällung mit Ammon von Kalk und Magnesia getrennt, welche Methode sich als die weitaus praktischste erwiesen hat. Chrom wurde von Eisen und Thonerde durch essigsaures Natrium und Brom geschieden; zweimalige Fällung genügte; aus dem chromsäurehaltigen Filtrate wurden die geringen Mengen in Lösung gegangenen Eisens und Thonerde mit Ammon gefällt und der Hauptmenge zugegeben. Eisen und Thonerde trennten wir nach Finkener durch Natron. In dem durch Flussäure und Schwefelsäure aufgeschlossenen Theile wurden nur der nicht angegriffene Chromeisenstein und die Alkalien bestimmt, und in letzteren nach Finkener das Kali ermittelt aus der Menge Platin, welche es zur Bildung von Kaliumplatinchlorid braucht. Bei der Wiederholung der Analyse wurde Baryumcarbonat als Trennungsmittel der Sesquioxyde von den Monoxyden benutzt, das Eisen titrimetrisch bestimmt, im Uebrigen aber in gleicher Weise verfahren. Die Anwendung von Ammoniak ist der von Baryumcarbonat ausser der Einfachheit wegen auch aus dem Grunde vorzuziehen, weil dem Baryumsulfat Eisen beigemengt wird, eine Fehlerquelle, die sich doppelt bemerkbar machen muss bei der Aufschliessung mit Flusssäure; denn in diesem Falle ist ja die Schwefelsäure erst durch Baryumchlorid zu entfernen und muss vor der Behandlung mit Natriumacetat und Brom auch das im Ueberschuss zur Fällung der Sesquioxyde zugesetzte Baryumsalz abgeschieden werden. Auf eine Bestimmung des Eisenoxyduls wurde verzichtet, da beim Glühen das Pulver eine deutliche Gewichtszunahme zeigte, was auf eine Oxydation desselben hinweist. Sämmtliches gefundene Eisen wurde als Oxydul angenommen und dementsprechend die Formel aufgestellt.

Drittens war die Frage nach der Schwefelungsstufe des Eisens und nach der Menge dieser Verbindung zu lösen. Da uns ein schon etwas verwitterter Meteorit vorlag, so konnte nicht aus dem Verhältniss des als Schwefelwasserstoff durch Salzsäure freigemachten und des überhaupt vorhandenen Schwefels eine Formel aufgestellt werden. Denn es ist nicht zu bestimmen, wie viel bei der Behandlung mit Salzsäure zur Reduction des Eisenoxydes das metallische Eisen und wie viel das Schwefeleisen beiträgt. Auch auf ein Auslesen des Magnetkieses musste verzichtet werden, da uns nur ein grobes Pulver zur Verfügung stand. Daher wurde die bisher meist in Meteoriten beobachtete Verbindung von Eisen und Schwefel, der Troilit, FeS, als vorhanden angenommen und dieser aus der Schwefelmenge berechnet. Zur Schwefelbestimmung wurden 3 g des Pulvers einmal mit Königswasser und zweimal mit rauchender Salpetersäure behandelt. Bei der dritten Behandlung ging keine Schwefelsäure mehr in Lösung. Aus der Lösung wurde die Salpetersäure und freie Salzsäure verjagt, mit Ammoniak Eisen und Phosphorsäure entfernt und im Filtrate die Schwefelsäure als Baryumsulfat nach dem Ansäuern mit Salzsäure gefällt. Der mit

Ammoniak erhaltene Niederschlag aber wurde in Salpetersäure gelöst und nach der Molybdänmethode die Phosphorsäure abgeschieden und bestimmt. Die im wässerigen Auszuge gefundene Schwefelsäure wurde natürlich von der Gesammtmenge des Schwefels abgezogen.

Durch mehrfache Verbrennung mit Bleichromat im Sauerstoffstrome wurde der Gehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasser bestimmt. Auch hier wurde von dem gefundenen Wasser die Menge in Abrechnung gebracht, welche als aus der Luft angezogen betrachtet werden *musste*.

Ergebnisse der Analyse.

Bei der nach dieser Methode ausgeführten Analyse verloren 1.9424 g in drei Tagen 0.0052 g im Exsiccator, welche Zahl bei allen Berechnungen auf lufttrockene Substanz zu Grunde gelegt wurde. Es lieferten dann 4.8207 g lufttrockenen Pulvers:

0.4919 g Fe_2O_3 entsprechend	0.3443 g Fe,
	0.6932 g SiO_2.
0.8274 g Fe_2O_3 entsprechend	0.7447 g FeO,
	0.0098 g Al_2O_3.
1.9710 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend	0.7103 g MgO.
0.0036 g $CuO + SnO_2$ entspr.	0.0029 g Cu + Sn.
2.0395 g durch Salzsäure nicht aufgeschlossener Substanz.	

Bei der zweiten Analyse gaben 5.1047 g lufttrockenen Pulvers:

0.5309 g Fe_2O_3 entsprechend	0.3716 g Fe,
	0.0376 g Ni + Co.
0.0087 g Mn_3O_4 entsprechend	0.0063 g Mn,
	0.7447 g SiO_2.
0.9127 g Fe_2O_3 entsprechend	0.8214 g FeO.
0.0172 g Ni + Co entsprechend	0.0219 g NiO + CoO.
0.0110 g MnS entsprechend	0.0100 g Mn_2O_3.
1.9735 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend	0.7112 g MgO,
	0.0106 g Al_2O_3
	2.1668 g vom Gemische des nicht durch Salzsäure aufgeschlossenen Silicates und Chromeisensteins.

2.7304 g Pulver gaben 0.4331 g $BaSO_4$ = 0.0595 g S und 0.0164 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0046 g P.

Die dem gefundenen Schwefel äquivalente Menge wurde vom Eisenoxydul abgezogen und das darin erhaltene Eisen als Schwefeleisen in das Resultat eingeführt. Die Verbrennungen gaben folgendes Resultat:

5.1672 g Pulver (5.1810 g feucht) lieferten:

0.0255 g CO_2 entsprechend 0.0069 g C und 0.0655 g H_2O (gewogen 0.0793 g H_2O);

4.7551 g (4.7679 g) Pulver lieferten:

0.0236 g CO_2 entsprechend 0.0064 g C und 0.0712 g H_2O (gewogen 0.0840 g H_2O).

Daraus berechnet sich folgendes Resultat der Analyse einschliesslich des wässerigen Auszuges:

	I.	II.		
SO_3	0.131	—	pCt.	0.476 pCt. wässeriger Auszug.
CaO	0.161	—	»	
MgO	0.040	—	»	
KCl, K_2SiO_3	0.144	—	»	
$Cu + Sn$	0.05	—	»	I. 8.218 II. 8.358 pCt. metallische Bestandtheile.
Fe	7.14	7.28	»	
$Ni + Co$	—	0.74	»	
Mn	—	0.12	»	
P	0.168	—	»	
FeS	5.86	—	»	
SiO_2	14.38	14.59	»	I. 39.96 II. 40.02 pCt. durch Salzsäure aufschliessbares Silicat.
FeO	10.65	11.29	»	
Al_2O_3	0.20	0.21	»	
MgO	14.73	13.93	»	
$NiO + CoO$	—	0.43	»	Oxydirte Metalle. 0.62 pCt.
Mn_2O_3	—	0.19	»	
Sil. II.	40.93	41.18	»	
$Cr_2O_3 FeO$	1.38	1.27	»	
H_2O	1.27	1.50	»	
C	0.14	0.14	»	
	98.85	99.42	pCt.	

Analyse des zweiten Silicates und Chromeisensteins.

Von dem bei der ersten Analyse erhaltenen rückständigen Pulver gaben 0.7551 g:

	0.4189 g SiO_2,
0.0904 g Fe_2O_3 entsprechend	0.0814 g FeO,
	0.0379 g Al_2O_3,
	0.0167 g Cr_2O_3,
	0.0208 g CaO.
0.4122 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend	0.1485 g MgO
und 1.2863 g gaben	0.0208 g unaufgeschlossenen Chromeisenstein,
	0.1139 g $(KNa)_2SO_4$,
	0.0192 g Pt,

woraus sich berechnet:

0.0170 g K_2SO_4 entsprechend	0.0092 g K_2O
und 0.0969 g Na_2SO_4 entsprechend	0.0423 g Na_2O.

Bei der Analyse II wurden folgende Mengen erhalten:

0.7634 g gaben	0.1183 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$;
gefunden wurden durch Titration	0.0810 g Fe_2O_3;
es bleiben also	0.0373 g Al_2O_3,
	0.0729 g FeO;

erhalten sind ferner 0.0174 g CaO.
0.0031 g Mn_3O_4 entsprechend 0.0028 g MnO,
0.4687 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.1671 g MgO.
1.0113 g gaben 0.0218 g Cr_2O_3FeO,
0.0058 g Cr_2O_3,
0.1584 g $Al_2O_3 + Fe_2O_3$,
davon 0.1022 g Fe_2O_3
= 0.0920 g FeO
und 0.0512 g Al_2O_3;
0.0334 g $CaCO_3$ = 0.0187 g CaO.
0.3232 g gaben 0.0266 g KCl + NaCl und 0.0208 g K_2PtCl_6
= 0.0064 g KCl = 0.0041 g K_2O,
0.0202 g NaCl = 0.0107 g Na_2O.

Die Zusammensetzung des durch Salzsäure unaufschliessbaren Theiles ist demnach folgende:

	I.		II.		
SiO_2	55.48	—	—	—	pCt.
FeO	10.78	—	9.55	9.10	»
Al_2O_3	5.02	—	4.89	5.06	»
Cr_2O_3	2.21	—	—	0.57	»
CaO	2.75	—	2.28	1.85	»
MgO	19.67	—	21.89	—	»
MnO			0.36	—	»
Na_2O	—	3.29	—	3.31	»
K_2O	—	0.72	—	1.27	»
Cr_2O_3FeO	—	1.62	—	2.16	»

Nachdem die zum Chromeisenstein gehörige Menge Eisenoxydul als an das Chromoxyd gebunden verrechnet ist, geht die Analyse über in:

	I.		II.		
SiO_2	55.48	—	—	—	pCt.
FeO	9.74	—	8.59	8.83	»
Al_2O_3	5.02	—	4.89	5.06	»
CaO	2.75	—	2.28	1.85	»
MgO	19.67	—	21.89	—	»
MnO			0.36	—	»
Na_2O	—	3.29	—	3.31	»
K_2O	—	0.72	—	1.27	»
Cr_2O_3FeO	3.25	1.62	—	3.00	»
Summa	99.92		101.07	101.05	pCt.

Als mittlere Zusammensetzung beider Silicate berechnet sich hieraus:

Erstes Silicat.		Zweites Silicat.			
SiO_2	36.23 pCt.	SiO_2	57.15 pCt.	MnO	0.37 pCt.
FeO	27.43 »	Al_2O_3	5.14 »	MgO	21.23 »
MgO	35.82 »	FeO	9.32 »	K_2O	1.03 »
Al_2O_3	0.52 »	CaO	2.36 »	Na_2O	3.40 »

Wir haben demnach bei der ersten Analyse 2.22 pCt. MgO weniger gefunden = 0.94 pCt. berechnet auf 42.31 pCt. als bei Analyse II; dafür wurden 0.80 pCt. MgO in dem mit Salzsäure aufschliessbaren Silicate mehr gefunden als bei Analyse II. Andererseits fanden wir im Mittel bei Analyse II 1.03 pCt. FeO weniger als bei Analyse I, was auf 42.31 pCt. berechnet 0.45 pCt. FeO ausmacht; weniger gefunden wurden 0.64 pCt. FeO bei der Analyse des durch Salzsäure aufschliessbaren Silicates der Analyse I. Daraus ergiebt sich, wie schon oben bemerkt, dass die Salzsäure unregelmässig eingreift. Eine Berechnung der gelösten Menge des zweiten Silicates, wie sie Friedheim aufstellt auf Grund der Annahme, dass die Salzsäure proportionale Mengen löse, ist demnach hier ebenso unzulässig, wie eine Berechnung des nicht dem Olivin angehörenden Eisenoxyds nach der Art, dass man die Kieselsäure des ersten Silicates nach einander sättigt mit Thonerde, Magnesia und Eisenoxydul, das überschüssige Eisenoxydul aber als Oxyd, entstanden durch Verwitterung des Nickeleisens, in Rechnung bringt. Ohne eine derartige Umrechnung stellt sich das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Kieselsäure im Mittel wie 1 : 0.935. Für dieses Silicat steht demnach die Formel des Olivins $(MgFe)_2SiO_4$ fest. Im zweiten Silicat ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Kieselsäure gleich 1 : 2.061; das Verhältniss des Sauerstoffs der Thonerde zu dem der Monoxyde ist 1 : 5.110. So kommt denn dem zweiten Silicat die Formel $R''SiO_3$ zu, in welcher zum Theil $3\,R''O$ durch Al_2O_3 vertreten ist.

---

53. Carl Friedheim: Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Wolframsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Schwierigkeiten, welche die Trennung der Wolframsäure von der Vanadinsäure bietet, treten besonders bei der Analyse der sogenannten vanadinwolframsauren Salze hervor, die, von Gibbs[1]) aufgefunden, von diesem und auf meine Veranlassung später von Rosenheim[2]) untersucht worden sind.

Gibbs versuchte Vanadinsäure von der Wolframsäure durch Fällen mittelst Chlorammon als vanadinsaures Ammon zu scheiden,

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 5, 378.

[2]) Inauguraldissertation, Berlin 1888 und im Auszuge Annal. 251, 197.

Rosenheim wies die Fehlerquellen dieser Methode und anderer Verfahren: so die Bestimmung der Vanadinsäure neben Wolframsäure durch Destillation der Substanz mit Salzsäure, Auffangen des gebildeten Chlors in Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods mittelst Natriumhyposulfit, nach, und befolgte bei der Analyse seiner vanadinwolframsauren Alkalisalze, auf die directe Bestimmung beider Säuren verzichtend, folgenden Weg:

Die möglichst neutrale Lösung des Salzes wird, wie dies schon Berzelius empfohlen, durch Quecksilberoxydulnitrat und Ammoniak gefällt und durch starkes Glühen des Niederschlages über der oxydirenden Gebläseflamme das Totalgewicht der Säuren ermittelt. Eine zweite Probe der Substanz wird gelöst, mit Phosphorsäure, um durch Säuren nicht fällbare Phosphorwolframsäure zu erzeugen, versetzt, nach Zusatz von Schwefelsäure durch Kochen mit schwefliger Säure reducirt, der Ueberschuss der letzteren durch Durchleiten von Kohlensäure vertrieben und durch Titration mittelst Kaliumpermanganat die Menge des vorhandenen Vanadins bestimmt, was möglich ist, da die Richtigkeit der Zersetzung

$$5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

wiederholt nachgewiesen ist.

Durch Abzug des Gewichtes der Vanadinsäure von dem Totalgewicht der Säuren erfährt man den Gehalt an Wolframsäure.

Abgesehen davon, dass diese Methode den Uebelstand der Ungenauigkeit aller Differenzbestimmungen in sich schliesst und noch dazu keinen der beiden Körper isolirt, stellte sich auch ferner bei weiteren Untersuchungen der Vanadinwolframiate, über die demnächst von mir berichtet werden wird, heraus, dass ihr Werth ein höchst relativer ist: die Erkennung des Endpunktes der Reaction zwischen Permanganat und Vanadylsulfat — Uebergang von Blau durch Gelblichweiss in Röthlichgelb — ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden und hängt so von dem subjectiven Ermessen des Einzelnen ab, dass für dieselbe Substanz von verschiedenen Beobachtern bis 4 pCt. differirende Werthe erhalten werden können, besonders dann, wenn wenig Vanadin und viel Wolfram vorhanden ist.

Es schien daher höchst wünschenswerth, eine bessere, beide Säuren direct liefernde Methode aufzufinden.

Sämmtliche Versuche, die Wolframsäure wie gewöhnlich durch Eindampfen der Lösung mit einer Säure von der Vanadinsäure zu trennen, misslangen, weil stets das Hydrat der letzteren sich der ersteren beimengt und dann auf keine Weise zu entfernen ist. Bemüht man sich, dieses dadurch zu vermeiden, dass man die Vanadinsäure während des Eindampfens, sei es durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, Weinsäure, schweflige Säure, Hydroxylamin oder

Methylalkohol reducirt, so erhält man zwar bessere, aber keineswegs befriedigende Resultate, da beim Erhitzen der trockenen Masse behufs vollständiger Abscheidung der Wolframsäure sich stets wieder ein Theil des Vanadyls zu Vanadinsäure oxydirt und diese dann bei der Wolframsäure bleibt.

Dagegen giebt die folgende Methode zuverlässige Resultate:

Die concentrirte Lösung des Salzes wird in einer geräumigen Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbade mit einer concentrirten, möglichst neutralen Lösung von Quecksilberoxydulnitrat bis zum guten Absetzen des entstehenden Niederschlages versetzt und sodann mit überschüssigem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd zur Neutralisation der freien Säure ungefähr 20 Minuten digerirt[1]). Nach dem Erkalten der Lösung wird der Niederschlag — das Gemenge der Quecksilbersalze beider Säuren mit überschüssigem Quecksilberoxyd — durch ein glattes Filter abfiltrirt, mit Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Quecksilberoxydulnitrats ausgewaschen, was, da der Niederschlag ausgezeichnet filtrirbar ist, in kurzer Zeit vollendet ist, dann vom Filter möglichst vollständig in die zur Fällung benutzte Schale zurückgespült und der Schaleninhalt bis zur Breiconsistenz eingedampft. Nach dem Erkalten behandelt man ihn unter sorgfältigem Umrühren mit einem Ueberschuss möglichst concentrirter rauchender Chlorwasserstoffsäure und erwärmt mit dem Uhrglase bedeckt 5 Minuten auf dem siedenden Wasserbade.

Hierdurch geht alles Vanadin als Vanadylchlorid, fast alle Wolframsäure und die Hauptmenge des Quecksilbers in Lösung, da durch die in Folge der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die Vanadinsäure entstehende Chlorentwicklung die Hauptmenge des Quecksilberchlorürs oxydirt wird. Zur erhaltenen blauen Lösung setzt man nun viel Wasser: die gelöste Wolframsäure wird fast quantitativ gefällt, Vanadin und Quecksilber bleiben in Lösung[2]). Der auf dem Filter befindliche Rest des Niederschlages wird mittelst heisser Salzsäure, D. 1.12, hinzugelöst. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen —

---

[1]) Das Gibbs'sche Verfahren etwas verändert an Stelle des von Berzelius angegebenen.

[2]) Diese Löslichkeit des frisch gefällten wolframsauren Quecksilberoxyduls in rauchender Chlorwasserstoffsäure wird wohl dadurch bedingt sein, dass sich die Wolframsäure der Salzsäure gegenüber als Base verhält. Die Untersuchung derartiger Lösungen ist noch nicht beendet: Kocht man frisch gefälltes Wolframsäurehydrat mit rauchender Salzsäure, so löst sich dieses ebenfalls theilweise auf und kann durch Wasser wieder gefällt werden. Man muss also bei der Analyse wolframsaurer Salze vermeiden, die einmal ausgeschiedene Säure mit viel Chlorwasserstoffsäure zusammenzubringen, wie dies vielfach geschieht, um das Durchlaufen zu vermeiden. Besser ist schwaches Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure.

wobei sich noch etwas Wolframsäure abscheidet — wird der Niederschlag abfiltrirt, mit ganz schwach durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen, der in der Schale anhaftende Rest mittelst wenig Ammoniak in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, der Tiegelinhalt auf dem Wasserbade zur Trockniss gebracht, das noch feuchte Filter — beim vorherigen Trocknen wird es leicht corrodirt — in den Tiegel gebracht, im Luftbade bei 120° getrocknet und — zuerst unter dem Abzuge zur Verjagung des Quecksilberchlorürs — bei Luftzutritt geglüht, wodurch rein gelbe Wolframsäure erhalten wird.

Aus dem Filtrat wird nach dem Erwärmen auf 80° durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zum vollständigen Absetzen des Niederschlages das Quecksilber als Sulfid gefällt, die filtrirte, Vanadylchlorid enthaltende Lösung auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft, mit concentrirter Salpetersäure unter dem Uhrglas auf dem Wasserbade oxydirt, wieder eingedampft, die Operation mindestens zweimal wiederholt und das braune Vanadinsäurehydrat in Wasser unter Zugabe weniger Tropfen Salpetersäure gelöst.

Die Lösung wird in eine gewogene Platinschale gebracht, eingedampft, der Rest des in der Porzellanschale verbliebenen Vanadinsäurehydrats in möglichst wenig Ammoniak gelöst, zur Hauptmenge gebracht, wieder eingedampft, bei 120° im Luftbade getrocknet und dann in oxydirender Flamme unter Luftzutritt zuerst unter Vermeidung des Schmelzens erhitzt, worauf man die schliesslich geschmolzene Masse durch Umschwenken möglichst über die Tiegelwandung vertheilt. Dieselbe zeigt sich nach dem Erkalten bis auf wenige dunklere Stellen rothbraun grob krystallinisch mit der charakteristischen Structur der geschmolzenen reinen Vanadinsäure und enthält nur Spuren von Wolframsäure ($^1/_{10}$—$^2/_{10}$ pCt. der Gesammtmenge an WO_3). Um dieselben zu bestimmen, behandelt man nach dem Wägen den Tiegelinhalt mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure in mässiger Wärme, wodurch alles Vanadin als Vanadylsulfat gelöst wird. Der geringe Rest zurückbleibender Wolframsäure wird nach dem Filtriren mit ganz verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und darauf gewogen, die Vanadinlösung eingedampft, die Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand wie oben beschrieben geglüht, wobei nun ganz homogen schmelzende Vanadinsäure erhalten wird [1]).

Aus dem Filtrat der Quecksilbersalze der Säuren entfernt man durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber und bestimmt als Sulfat das Alkali, wobei man, was nicht genug zu empfehlen ist, die sauren

---

[1]) Die Vanadinsäure darf nicht in Porzellangefässen geschmolzen werden: Beim Lösen in Schwefelsäure und schwefliger Säure bleibt dann ein gelber, durch Einwirkung der Vanadinsäure auf die Glasur gebildeter, wahrscheinlich Kieselvanadinsäure enthaltender, Rückstand.

Sulfate durch Erhitzen in einem mit Ammoniak beladenen Luftstrome in normale Salze überführt, wie dies von Krüss[1]) angegeben worden ist.

Soll die Methode der Analyse auf Metawolframiate angewendet werden, so sind dieselben durch Kochen und wiederholtes Eindampfen mit Ammoniak in gewöhnliche Wolframiate überzuführen und die von überschüssigem Ammoniak befreite Lösung wird dann, wie erläutert, gefällt. Blei- und Silbersalze werden am besten mit äusserst verdünnter Chloralkalilösung, die übrigen Metall- und Erdalkalisalze durch wiederholtes Schmelzen mit Natron-Kalicarbonat zerlegt, die vereinigten alkalischen Auszüge mit Essigsäure in gelinder Wärme neutralisirt und, wie angegeben, gefällt.

Es sei besonders hervorgehoben, dass die anzuwendenden Reagenzien mit äusserster Sorgfalt zu reinigen sind. Sämmtliche fixe Rückstände aus dem Quecksilbersalz, der Chlorwasserstoff- und Salpetersäure und dem Ammoniak würden sich in der Vanadinsäure wiederfinden, in welchem Falle dieselbe schwer oder garnicht schmilzt.

Berlin, im Februar 1890. II. chemisches Institut der Universität.

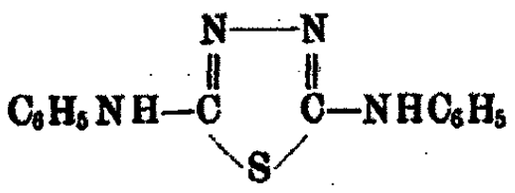
---

54. D. S. Hector: Derivate von Thioharnstoffen.

(II. Mittheilung.)

(Eingegangen am 11. Februar.)

In einer früheren Mittheilung[2]) habe ich die Einwirkung von einigen Oxydationsmitteln auf Phenylthioharnstoff beschrieben. Die angewandten Oxydationsmittel waren: salpetrige Säure, Eisenchlorid, alkoholische Jodlösung und Wasserstoffsuperoxyd. Bei Einwirkung auf Phenylthioharnstoff gaben sie sämmtlich dasselbe Reactionsproduct, das die empirische Formel $C_{14}H_{12}N_4S$ hatte, und dessen rationelle Zusammensetzung wahrscheinlich durch folgende Formel ausgedrückt wird:



[1]) Diese Berichte XX, 1682.

[2]) Diese Berichte XXII, 1176.

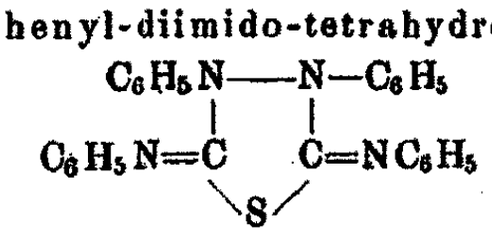
Die Reaction vollzog sich nach der Gleichung:

$$2CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} + 2H_2O_2 = C_{14}H_{12}N_4S + 4H_2O + S.$$

Da es interessant war zu sehen, ob andere aromatische Thioharnstoffe sich gegen Wasserstoffsuperoxyd [1]) analog verhielten, was anzunehmen war, so habe ich einige solche Thioharnstoffe dargestellt und bisher das Diphenyl-, das α- und β-Naphtyl-, das *o*- und *p*-Tolyl- und das *m*-Xylylderivat untersucht. Es ist aus dieser Untersuchung hervorgegangen, dass die betreffenden Thioharnstoffe sich dem Phenylthioharnstoff ganz analog verhalten und Verbindungen geben, die Basen sind und homolog mit dem aus dem letzteren Thioharnstoffe erhaltenen Producte $C_{14}H_{12}N_4S$, welche Verbindung ich in meiner früheren Mittheilung nach der Terminologie des Prof. Widman [2]) Dianilido-oiazthiol genannt habe. Da es vielleicht nicht rathsam ist, die in letzter Zeit dargestellten homologen Oiazthiolverbindungen in Analogie mit jenem Namen zu benennen, so habe ich denselben gegen den rationelleren Namen Diphenyl-diamido-oiazthiol ausgetauscht.

Auch die zweifach substituirten aromatischen Thioharnstoffe geben bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd Oiazthiolverbindungen, die als Dihydro-oiazthiolderivate aufzufassen sind. Nur ein solches habe ich bisher dargestellt und zwar

Tetraphenyl-diimido-tetrahydro-oiazthiol,



Diese Verbindung wird aus Diphenylthioharnstoff mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten. 10 g Diphenylthioharnstoff wurden in Alkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Die Lösung wurde dann mit 60 g 3procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung gekocht, wobei sich die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel trübte. Nachdem sie einige Minuten gekocht hatte, wurde sie filtrirt, wobei Schwefel als ein dickes, zähes Oel auf dem Filter hinterblieb. Die erkaltete und nochmals filtrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei das Chlorhydrat der Base als ein halbflüssiges Oel ausfiel. Dieses wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, wobei eine weisse, dicke Fällung erhalten wurde, die sich zu einem Klumpen zusammenballte. Diese Fällung erwies sich bei

---

[1]) Das sich als das vortheilhafteste von den genannten Oxydationsmitteln erwiesen hat.

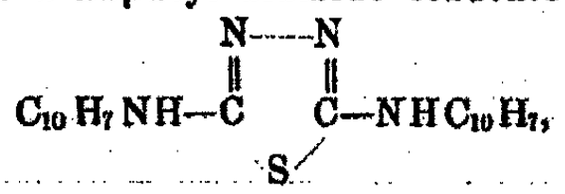
[2]) Journ. f. pract. Chem. 38, 185.

der Analyse als die gesuchte Base. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	74.28	73.87 pCt.
H	4.76	5.06 »
N	13.33	13.61 »

Die Verbindung schmilzt bei 131°. Sie giebt mit Salzsäure und Schwefelsäure in Wasser schwer lösliche, in Alkohol sehr leicht lösliche Salze. Mit Platinchlorid giebt sie ein braunes Doppelsalz.

Di-α-naphtyl-diamido-oiazthiol,



wird bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf α-Naphtylthioharnstoff erhalten. 2 g α-Naphtylthioharnstoff wurden in kochendem Alkohol gelöst, einige Tropfen Salzsäure zugesetzt und dann 12 g 3procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung. Nach einigen Augenblicken trübte sich die Flüssigkeit und wurde durch ausgeschiedenen Schwefel grünlichgelb. Nachdem sie einige Minuten gekocht hatte, wurde sie filtrirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit fiel ein dickes, zähes, dunkles Oel aus. Wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so fielen grauweisse Flocken aus, die sich zu einem grauen, nahezu halbflüssigen Klumpen zusammenballten. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt und mit Ammoniak versetzt, wobei eine weisse, wenngleich geringe Fällung erhalten wurde.

Die weisse Fällung, die ich für das gesuchte α-Naphtylderivat hielt, wurde in dieser Weise nur mit geringer Ausbeute erhalten. Das graue, beim Erkalten ausfallende Oel, das Chlorhydrat der Base, war, wie der Versuch zeigte, in kaltem Alkohol schwer löslich und in Wasser nahezu unlöslich. Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, versuchte ich andere Lösungsmittel und Säuren, doch mit keinem besseren Resultate. Folgende Darstellungsmethode fand ich zuletzt als beste.

Der α-Naphtylthioharnstoff, welcher auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist, wurde in soviel Wasser aufgeschlämmt, dass das sich bildende Chlorhydrat auch nach dem Erkalten des Wassers gelöst blieb. Gewöhnlich wurde 1 L Wasser auf 2 bis 3 g Thioharnstoff genommen. Das kochende Wasser wurde mit Salzsäure und dann mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Dabei schied sich nahezu momentan Schwefel aus. Die Flüssigkeit wurde eine kurze Zeit gekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wurde mit

Ammoniak gefällt, wobei eine reiche Ausbeute von Di-α-naphtyldiamido-oiazthiol erhalten wurde. Die Fällung wurde aus Alkohol krystallisirt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4S + C_2H_5OH$	Gefunden I.	II.	III.	
C	69.56	69.37	69.48	—	pCt.
H	5.31	5.45	5.89	—	»
N	13.53	—	—	13.85	»

Eine Bestimmung des Krystallalkohols gab:

	Berechnet	Gefunden
1 Mol. C_2H_5OH	11.11	11.07 pCt.

Eine Stickstoffbestimmung der bei 120° getrockneten, alkoholfreien Substanz gab in Procenten:

	Ber. für $C_{22}H_{16}N_4S$	Gefunden
N	15.22	14.74 pCt.

Die freie Base ist in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Lässt man die alkoholische Lösung langsam freiwillig verdunsten, so krystallisirt die Base in weissen Nadeln heraus, die leicht einen röthlichen Farbenton annehmen. Sie schmelzen bei 104°. Aus Aceton krystallisirt, schmilzt die Base bei 136°. Bei schnellem Verdunsten bleibt sie als ein Oel zurück.

Wird das Chlorhydrat der Base in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, so erhält man eine weisse Fällung, die in Alkohol löslich ist, aus welchem das Queckeilberchloriddoppelsalz in lichtbraunen Krystallen auskrystallisirt. Das Doppelsalz schmilzt unter 100°.

Mit Kaliumchromat oder -bichromat wird eine gelbe Fällung erhalten. Platinchlorid giebt ein Chloroplatinat, $(C_{22}H_{16}N_4S, HCl)_2 . PtCl_4$. *Das Platindoppelsalz ist lichtbraun, in Wasser und Alkohol* unlöslich; es schmilzt unter Zersetzung bei 224—225° zu einer halbflüssigen Masse. Eine Platinbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.06	16.89 pCt.

Eine Silbernitratverbindung, $C_{22}H_{16}N_4S . AgNO_3$, wird als eine in Alkohol unlösliche Fällung erhalten, wenn eine alkoholische Lösung der Base mit Silbernitratlösung versetzt wird. Die Verbindung wird von Sonnenlicht geschwärzt. Eine Silberbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	20.07	20.27 pCt.

Das Pikrat, $C_{22}H_{16}N_4S . C_6H_2(NO_2)_3OH + \frac{1}{2} C_2H_5OH$, wird erhalten, wenn eine alkoholische Lösung der Base mit einer berechneten Menge von alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt wird, wonach man die Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt. Die Verbindung krystallisirt in kleinen, gelben Körnern heraus, die unter 100° zu einer

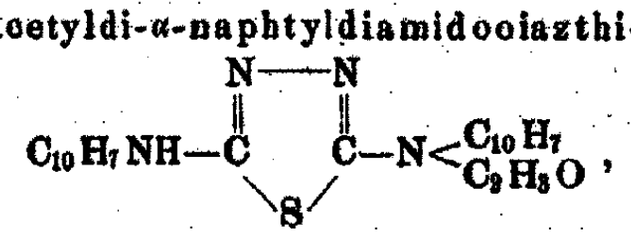
braunen, glasigen Flüssigkeit schmelzen, die nach ihrem Erstarren bei Reibung eine schöne gelbe Farbe annimmt. Eine Analyse von bei 90° getrocknetem Salze gab:

	Berechnet	Gefunden
N	16.41	17.01 pCt.

Eine Bestimmung des Krystallalkohols gab:

	Berechnet	Gefunden
$\frac{1}{2}\,C_2H_5OH$	3.58	3.84 pCt.

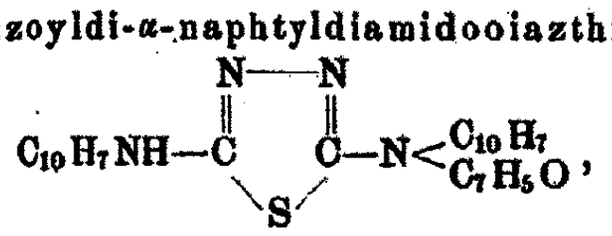
Acetyldi-α-naphtyldiamidooiazthiol,



wird erhalten, wenn die α-Naphtylbase mit Essigsäureanhydrid gekocht wird. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 263° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
N	13.66	13.75 pCt.

Benzoyldi-α-naphtyldiamidooiazthiol,

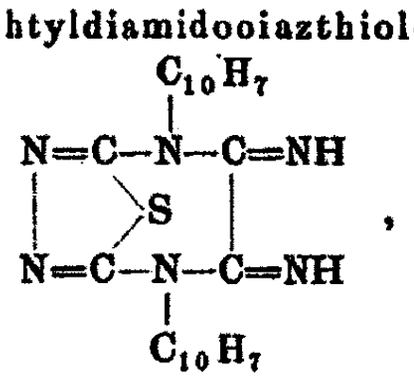


wird beim Kochen der α-Naphtylbase mit Benzoylchlorid erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich; sie schmilzt bei 270°.

Eine Stickstoffbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
N	11.87	12.00 pCt.

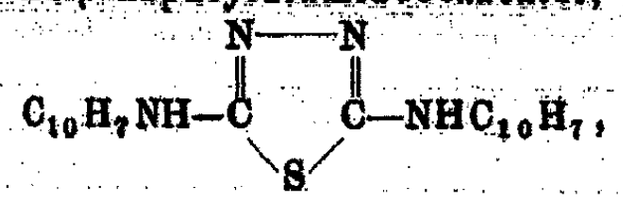
Di-α-naphtyldiamidooiazthiolcyanid,



entsteht beim Einleiten von Cyangas in eine warme alkoholische Lösung der α-Naphtylbase. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Verbindung aus; sie schmilzt bei 203°. Eine Stickstoffbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
N	20.00	20.15 pCt.

Di-β-naphtyldiamidooiazthiol,



dessen Zusammensetzung derjenigen des Di-α-naphtyldiamidooiazthiols entspricht, wird wie jenes bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf β-Naphtylthioharnstoff erhalten. Die letztere Verbindung wurde aus β-Naphtylaminchlorhydrat und Rhodanammonium dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 186°. Cosiner[1]), der denselben Thioharnstoff dargestellt hat, giebt den Schmelzpunkt 180° an. Seine Verbindung ist vielleicht nicht ganz rein gewesen.

Aus β-Naphtylthioharnstoff wird das Oiazthiolderivat leicht dargestellt durch Behandlung des Thioharnstoffs in alkoholischer und mit ein wenig Salzsäure versetzter Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. Das chlorwasserstoffsaure Salz der β-Naphtylbase ist nämlich in Alkohol leichter löslich als dasjenige der α-Naphtylbase. Die alkoholische Lösung wird nach dem Kochen und Erkalten filtrirt und mit Ammoniak versetzt, wobei das β-Oiazthiolderivat als eine dicke, weisse Masse ausfällt. Wegen seiner Leichtlöslichkeit in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln hat es nicht krystallisirt erhalten werden können. Bei freiwilligem Verdunsten der Aceton- oder Benzollösung bleibt es als ein Oel zurück, bei demjenigen der alkoholischen Lösung als ein graues Pulver. Das chlorwasserstoffsaure und schwefelsaure Salz der β-Base ist in Wasser höchst schwerlöslich und zwar im höheren Grade als dasjenige der α-Base, in Alkohol aber leichter löslich. Wie die Phenyl- und α-Naphtylbase giebt die β-Naphtylbase Verbindungen mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Silbernitrat und Pikrinsäure. Das Quecksilberdoppelsalz ist im Gegensatz zu den anderen Doppelverbindungen in Alkohol leicht löslich, bleibt aber nach dem freiwilligen Verdunsten der Lösung als ein Oel zurück. Die β-Naphtylbase fängt bei etwas über 100° zu schmelzen an, bei 110—117° schmilzt sie zu einer zähflüssigen Masse. Bei den Analysen wurde erhalten:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	71.74	71.76	—	—	—	pCt.
H	4.35	4.98	—	—	—	»
N	15.22	—	15.22	—	—	»
S	8.69	—	—	8.48	8.85	»

Das Platinchloriddoppelsalz der β-Naphtylbase, $(C_{22}H_{16}N_4S,HCl)_2.PtCl_4$, ist braungelb und beginnt sich bei

[1]) Diese Berichte XIV, 58.

236—240° unter Gasentwicklung zu zersetzen. Eine Platinbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.06	16.97 pCt.

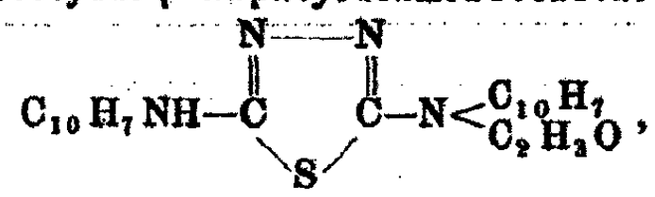
Die Silbernitratverbindung, $C_{29}H_{16}N_4S.AgNO_3$, ist weiss, in Alkohol nahezu unlöslich und wird vom Sonnenlicht geschwärzt. Eine Silberbestimmung gab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	20.07	20.28 pCt.

Das Pikrat, $C_{29}H_{16}N_4S.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist ein gelbes, in Alkohol schwer lösliches Pulver, das bei 178° schmilzt.

	Berechnet	Gefunden
N	16.41	16.59 pCt.

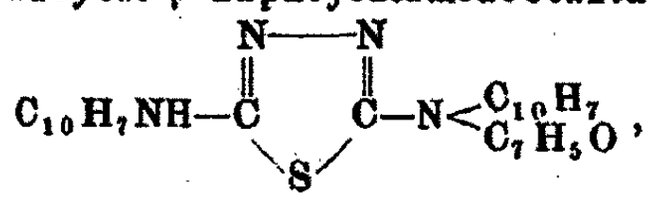
Acetyldi-β-naphtyldiamidooiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 203° schmelzen. Eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab:

	Berechnet	Gefunden
C	70.24	69.85 pCt.
H	4.39	4.79 »
N	13.66	13.57 »

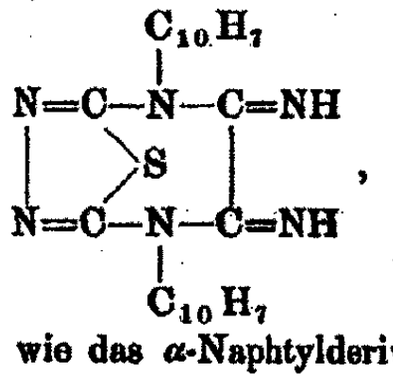
Benzoyldi-β-naphtyldiamidooiazthiol,



ist in Alkohol sehr schwer löslich und wird beim Erhitzen bei 242° zähflüssig; es schmilzt unter Zersetzung bei 247°.

	Berechnet	Gefunden
N	11.87	11.69 pCt.

Di-β-naphtyldiamidooiazthiolcyanid,

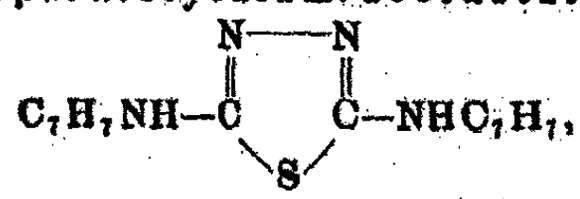


wird auf dieselbe Weise wie das α-Naphtylderivat erhalten. Es kry-

stallisirt aus Alkohol in undeutlich ausgebildeten Krystallen, die bei 200° schmelzen:

	Berechnet	Gefunden
N	20.00	20.07 pCt.

Diparatolyldiamidooiazthiol,



wird aus Paratolylthioharnstoff und Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Durch Zusatz von Ammoniak zu der oxydirten Lösung fällt die Base als eine weisse Masse aus, die eine zähe halbflüssige Consistenz annimmt, wenn die Lösung warm ist. Die Paratolylbase ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in gelblichen, dicken Prismen. Es ist nicht gelungen die Krystalle farblos zu erhalten. Bei schnellem Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet die Base sich als ein gelbes Oel aus. Die Paratolylbase verhält sich zu Reactionsmitteln wie die schon beschriebenen Basen. Sie giebt mit Chlorwasserstoffsäure ein krystallisirendes Salz, auch mit Salpetersäure; das schwefelsaure Salz habe ich seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht zum Krystallisiren bringen können. Die Paratolylbase schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 127°. Die Analyse gab:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	64.87	64.80	—	—	pCt.
H	5.41	5.59	—	—	»
N	18.92	—	19.11	—	»
S	10.81	—	—	10.33	»

Das **Chlorhydrat**, $C_{16}H_{16}N_4S,HCl$, krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, die an der Luft röthlich gefärbt werden. Sie schmelzen unter Zersetzen bei 233°. Sie enthielten kein Krystallwasser:

	Berechnet	Gefunden
Cl	11.79	11.16 pCt.

Das **Chloroplatinat**, $(C_{16}H_{16}N_4S,HCl)_2.PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallinisch und braungelb gefärbt. Es schmilzt bei 109°.

	Berechnet	Gefunden
$1\frac{1}{2}H_2O$	2.62	2.72 pCt.
Pt	19.46	19.13 »

Die **Silbernitratverbindung**, $C_{16}H_{16}N_4S.AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, ist in Alkohol schwer löslich. Die Krystalle werden vom Sonnenlicht geschwärzt. Beim Erhitzen zersetzen sie sich und schmelzen unter Gasentwicklung bei 177°. Bei schnellem Erhitzen verpuffen sie:

	Berechnet	Gefunden
$^1/_2 H_2O$	2.40	2.29 pCt.
Ag	23.18	23.54 »

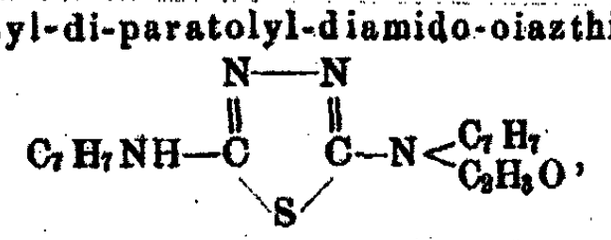
Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_{16}H_{16}N_4S, HCl)_2 . HgCl_2$, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in weissen verfilzten Nadeln, die bei 114—119° schmelzen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
N	11.96	11.57	— pCt.
Cl	15.14	—	15.06 »

Das Pikrat, $C_{16}H_{16}N_4S . C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben Körnern, die bei 238° unter Zersetzen schmelzen. Es ist in Alkohol schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden
N	18.67	18.76 pCt.

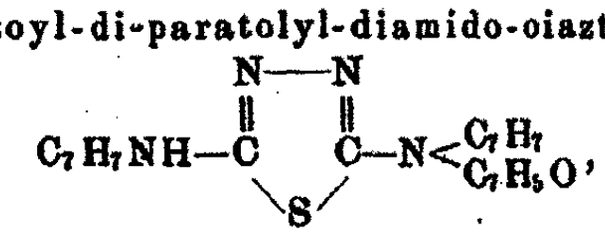
Acetyl-di-paratolyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln, die bei 166° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	16.57	16.69 pCt.

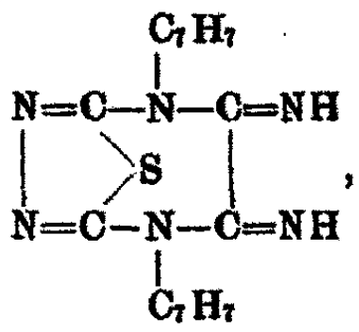
Benzoyl-di-paratolyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in feinen, asbestähnlichen, verfilzten Nadeln, die bei 186° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	14.00	14.35 pCt.

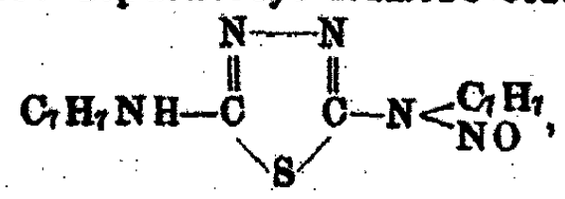
Di-paratolyl-diamido-oiazthiol-cyanid,



krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättern, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt zu sein scheinen. Die Krystalle schmelzen bei 190°.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	62.07	61.96	—	pCt.
H	4.60	4.75	—	»
N	24.14	—	24.31	»

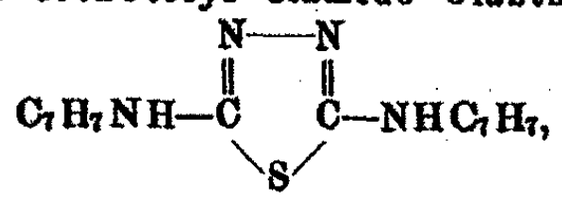
Nitroso-diparatolyl-diamido-oiazthiol,



wird erhalten, wenn die Paratolylbase in salzsaurem Wasser gelöst und mit einer Lösung von Kaliumnitrit versetzt wird. Die Nitrosoverbindung fällt dann als gelbe Fällung mit einem Stich ins Grüne aus. Sie ist in kochendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in gelben Körnern, die unter Zersetzen bei 247° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	21.54	21.69 pCt.

Di-orthotolyl-diamido-oiazthiol,



wird erhalten, wenn Orthotolylthioharnstoff, in einer Mischung von Wasser und Alkohol gelöst, mit etwas Salzsäure und der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt und die Flüssigkeit einige Minuten gekocht wird. Die Lösung wird durch Filtriren von ausgeschiedenem Schwefel befreit und nach dem Erkalten mit Ammoniak gefällt, wobei sich die Orthotolylbase als eine weisse Fällung ausscheidet, die sich zu einem Klumpen zusammenballt, wenn die Lösung warm ist. Die Base ist in Alkohol, Benzol und Aceton sehr leicht löslich und dadurch nur schwer krystallisirt zu erhalten. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bleibt sie als ein gelbes erstarrtes Oel zurück. Die Analyse wurde mit mehrmals in Salzsäure gelöster und mit Ammoniak gefällter Substanz ausgeführt. Die gefällte Base schmilzt bei 135°.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	64.87	64.35	—	—	pCt.
H	5.41	5.64	—	—	»
N	18.92	—	18.48	—	»
S	10.81	—	—	10.86	»

Das Chlorohydrat, $C_{16}H_{16}N_4S$, HCl + H_2O, krystallisirt aus Wasser in dunkel gefärbten Krystalldrusen, die bei längerem Erhitzen auf 110° 1 Molekül Krystallwasser verlieren. Das Salz schmilzt bei 219°.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.14	5.11 pCt.
Cl	10.03	10.13 »

Das Chloroplatinat, $(C_{16}H_{16}N_4S, HCl)_2 . PtCl_4$, ist krystallinisch und braungelb gefärbt. Es schmilzt bei 192°.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.46	19.65 pCt.

Die Silbernitratverbindung, $C_{16}H_{16}N_4S . AgNO_3$, ist weiss, in kochendem Alkohol schwer löslich. Sie wird vom Sonnenlicht geschwärzt und verpufft beim Erhitzen.

	Berechnet	Gefunden
Ag	23.18	23.30 pCt.

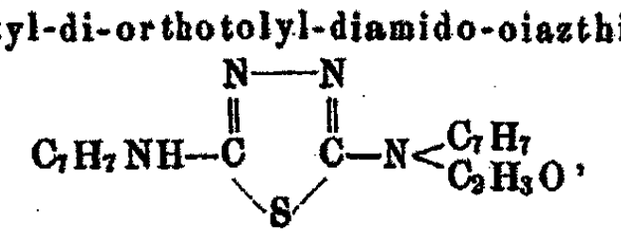
Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_{16}H_{16}N_4S, HCl)_2 . HgCl_2$, ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 232° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.14	15.08 pCt.

Das Pikrat, $C_{16}H_{16}N_4S . C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben Krystallen, die in Alkohol löslich sind und bei 201° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	18.67	18.62 pCt.

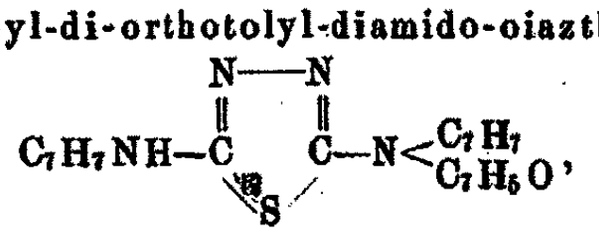
Acetyl-di-orthotolyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln, die bei 221° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	16.57	16.88 pCt.

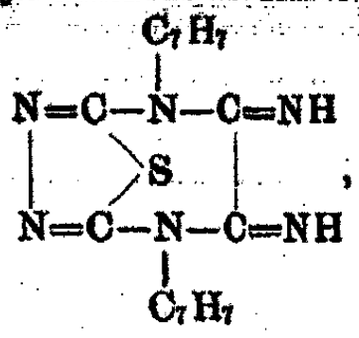
Benzoyl-di-orthotolyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, die bei 214° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	14.00	13.93 pCt.

Di-orthotolyl-diamido-oiazthiol-cyanid,



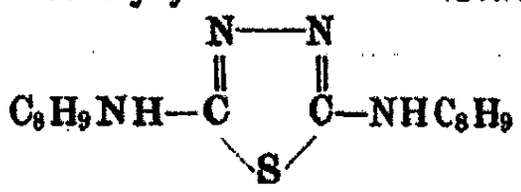
durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung der Orthotolylbase erhalten, krystallisirt schwer wegen seiner grossen Leichtlöslichkeit in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln. Aus einer Mischung von Alkohol und Wasser wurden undeutliche Krystalle erhalten, die bei 89° zu schmelzen beginnen.

	Berechnet	Gefunden
N	24.14	23.90 pCt.

Nitroso-diorthotolyl-diamido-oiazthiol wird erhalten, wenn die Orthotolylbase in mit Chlorwasserstoffsäure versetztem Wasser gelöst und zu der Lösung die berechnete Menge von Kaliumnitritlösung zugesetzt wird. Die Nitrosoverbindung fällt dann als eine gelbe Fällung aus, die in Alkohol leicht löslich ist, aus welchem sie in braunen Krystallen, die bei Reibung gelb werden, krystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 135°.

	Berechnet	Gefunden
N	21.54	21.47 pCt.

Di-metaxylyl-diamido-oiazthiol,



wird aus asymmetrischem Metaxylylthioharnstoff und Wasserstoffsuperoxydlösung erhalten.

Der Metaxylylthioharnstoff, der bisher nicht dargestellt zu sein scheint, wird aus Rhodanammonium und Metaxylidinchlorhydrat nach Clermont's Methode [1]) erhalten. Er ist in kochendem Wasser löslich, in Alkohol leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt schmilzt er bei 176°.

	Berechnet	Gefunden
N	15.56	15.77 pCt.

Die aus dem Metaxylylthioharnstoffe dargestellte Metaxylylbase ist in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln, jedoch nicht in Wasser, sehr leicht löslich und dadurch schwer krystallisirt zu erhalten. Beim

[1]) Bull. soc. chim. XXV, 242.

Verdunsten des Lösungsmittels bleibt die Base als ein Oel, das nach dem Erstarren bei 79° schmilzt, zurück.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.67	66.20	—	pCt.
H	6.17	6.49	—	»
N	17.28	—	17.06	»
S	9.88	—	—	»

Das Chlorohydrat der Base ist in Wasser äusserst leicht löslich und bleibt nach dessen Verdunsten als ein Oel zurück. Das Quecksilberchloriddoppelsalz ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Das Chloroplatinat, $(C_{18}H_{20}N_4S,HCl)_2.PtCl_4$, ist krystallinisch und braungelb. Es fängt bei 214—217° an sich zu zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.43	18.66 pCt.

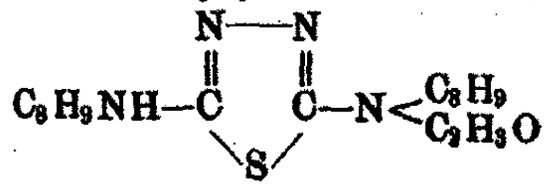
Die Silbernitratverbindung, $C_{18}H_{20}N_4S.AgNO_3$, ist auch in kochendem Alkohol schwer löslich. Die Verbindung wird vom Sonnenlichte geschwärzt und verpufft beim Erhitzen.

	Berechnet	Gefunden
Ag	21.86	21.66 pCt.

Das Pikrat, $C_{18}H_{20}N_4S.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in gelben, schönen Krystallen, die bei 218° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.93 pCt.

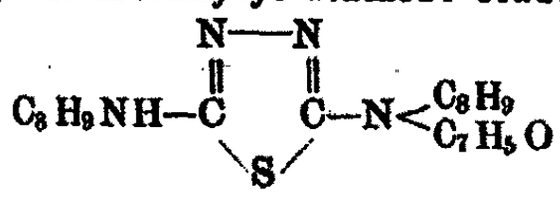
Acetyl-di-metaxylyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
N	15.30	15.28 pCt.

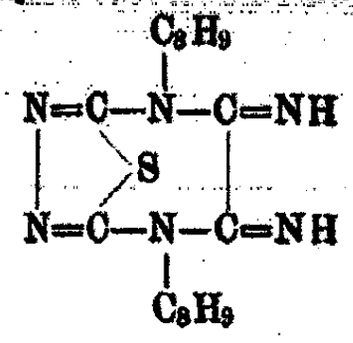
Benzoyl-di-metaxylyl-diamido-oiazthiol,



krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 211—212° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	13.46	13.68 pCt.

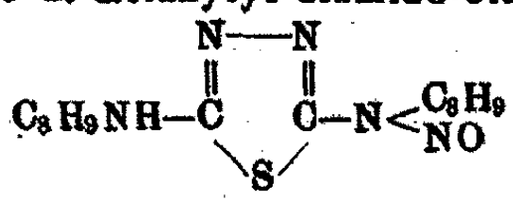
Di-metaxylyl-diamido-oiazthiol-cyanid,



ist in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln sehr leicht löslich und dadurch schwer krystallisirt zu erhalten. Es wird in undeutlichen Krystallen aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 103°.

	Berechnet	Gefunden
N	22.34	22.21 pCt.

Nitroso-di-metaxylyl-diamido-oiazthiol,



ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in braunen Krystallen, die beim Reiben gelb werden und bei 146° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	19.83	19.79 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium.

---

55. Emil Fischer: Synthese der Mannose und Lävulose [1]).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Februar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Das vor Kurzem beschriebene Mannonsäurelacton [2]) ist dem von Kiliani entdeckten Lacton der Arabinosecarbonsäure [3]) so ähnlich, dass man beide Verbindungen für identisch halten müsste, wenn sie

---

[1]) Die Resultate dieser Arbeit habe ich z. Th. bereits am 21. Sept. 1889 auf der Naturforscher-Versammlung zu Heidelberg vorgetragen. Vergl. das Tageblatt.

[2]) Diese Berichte XXII, 3222.

[3]) Diese Berichte XIX, 3034.

nicht in optischer Beziehung verschieden wären. Das erste dreht nach rechts, das zweite nach links, aber das Drehungsvermögen ist für beide gleich; denn die Differenz zwischen den Zahlen $(\alpha)_D = +53.81$ und $(\alpha)_D = -54.8$ liegt innerhalb der Beobachtungsfehler. Dadurch wurde es sehr wahrscheinlich, dass die beiden Lactone optisch entgegengesetzte Isomere sind und das erste Beispiel dieser Art in der Zuckergruppe bieten.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt, denn die beiden Lactone verbinden sich in wässriger Lösung zu einer optisch inactiven Substanz von derselben Zusammensetzung.

Die letztere bildet selbstständige, inactive Salze und es gelingt nur unter ganz besonderen Bedingungen, sie in die optisch activen Componenten zurückzuspalten. Alle drei Lactone können nun ferner nach der kürzlich angegebenen Methode [1]) durch Reduction mit Natriumamalgam in Zucker und durch weitere Reduction in sechswerthigen Alkohol verwandelt werden, und diese Reductionsproducte stehen dann in demselben Verhältniss zu einander, wie die Lactone. Aus dem Mannonsäurelacton entstehen wieder Mannose und gewöhnlicher Mannit, aus dem Arabinosecarbonsäurelacton die optisch entgegengesetzten Isomeren, aus dem inactiven Lacton endlich zwei inactive Derivate.

Für die Bezeichnung dieser neuen Producte wird man zweckmässig die alten Namen Mannose und Mannit beibehalten. Aber die Unterscheidung derselben durch die Bezeichnung rechts- und linksdrehend (dextro- und lävogyr), scheint mir hier, abgesehen von der Schwerfälligkeit des Wortes, aus folgendem Grunde nicht rathsam. Das Drehungsvermögen der Derivate wechselt öfters von rechts nach links und umgekehrt; so dreht z. B. das Phenylhydrazon der rechtsdrehenden Mannose nach links und dasjenige der linksdrehenden Mannose nach rechts. Dasselbe gilt für die Osazone und einige Salze und die gleiche Erscheinung wird man unzweifelhaft bei der genaueren Erforschung der Zuckergruppe noch sehr häufig beobachten. Wenn nun von mehreren Verbindungen, welche derselben Reihe angehören, die eine als rechts-, die andere als linksdrehend bezeichnet wird, so sind Verwechslungen unvermeidlich. Ich schlage deshalb vor, alle Verbindungen einer solchen Reihe nach dem Drehungsvermögen des Aldehyds (Zucker) entweder mit dem Buchstaben d. (dextro) oder l. (lävo) oder i. (inactiv) zu benennen, gerade so, wie man bei den Benzolderivaten die Buchstaben o, m und p benutzt.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2204.

Für die obenerwähnten Producte ergiebt sich daraus folgende Zusammenstellung:

d. Reihe.	i. Reihe.	l. Reihe.
d. Mannose (gewöhnliche Mannose dreht rechts),	i. Mannose —	l. Mannose (dreht links).
d. Mannosephenylhydrazon (dreht links),	i. Mannosephenylhydrazon,	l. Mannosephenylhydrazon (dreht rechts).
d. Mannonsäure,	i. Mannonsäure,	Arabinosecarbonsäure (l. Mannonsäure).
d. Mannonsäurelacton (dreht rechts),	i. Mannonsäurelacton,	Arabinosecarbonsäurelacton (dreht links).
d. Mannit (dreht bei Gegenwart von Borax rechts),	i. Mannit,	l. Mannit (dreht bei Gegenwart von Borax links).
d. Phenylglucosazon (gewöhnliches Glucosazon dreht in Eisessig links),	i. Phenylglucosazon,	l. Phenylglucosazon (dreht in Eisessig rechts).

Die Auffindung der i. Mannose und ihrer Derivate ist von besonderem Interesse, weil sie Aufklärung über die Natur der auf synthetischem Wege gewonnenen α-Acrose giebt. Die letztere entsteht aus Acroleïnbromid [1]), aus Glycerose [2]) und aus Formaldehyd [3]) und wurde in all' den drei Fällen in Form ihres Osazons isolirt. Aus diesem entsteht durch Spaltung mit Salzsäure das α-Acroson, welches bei der Reduction zunächst einen gährbaren Zucker und weiterhin den sechswerthigen Alkohol α-Acrit liefert. Da letzterer mit dem Mannit sehr grosse Aehnlichkeit zeigte, so glaubten wir ihn für die inactive Form desselben halten zu dürfen. Diese Vermuthung war richtig; denn der α-Acrit ist identisch mit dem oben erwähnten i. Mannit. Dasselbe gilt für das α-Acrosazon, welches alle Eigenschaften des i. Phenylglucosazons zeigt. Dagegen ist der aus dem Oson durch Zinkstaub und Essigsäure erhaltene gährbare Zucker verschieden von der i. Mannose. Das erklärt sich leicht; denn das gewöhnliche Glucoson liefert bei derselben Reduction nicht d. Mannose, sondern Lävulose [4]). Der aus dem α-Acroson entstehende Zucker ist mithin die inactive Lävulose. Wie

[1]) Diese Berichte XX, 1093; XX, 2567; XX, 3388.
[2]) Diese Berichte XX, 3384.
[3]) Diese Berichte XXII, 360.
[4]) Diese Berichte XXII, 94.

später noch gezeigt wird, gilt dasselbe für die α-Acrose, welche direct durch die Synthese erhalten wird.

Durch diese Resultate wurde endlich die totale Synthese der optisch activen natürlichen Zuckerarten der Mannitreihe ermöglicht; denn der i. Mannit kann durch Oxydation in i. Mannose und i. Mannonsäure übergeführt werden. Letztere lässt sich durch das Strychninsalz in d. und l. Mannonsäure spalten und aus den beiden Säuren gewinnt man durch Reduction die zugehörige Mannose und den Mannit. Von der d. Mannose gelangt man dann über das Osazon, wie schon bekannt, zur gewöhnlichen Lävulose.

l. Mannose.

Für die Bereitung des Zuckers aus Arabinosecarbonsäurelacton dient das früher kurz beschriebene Reductionsverfahren [1]). 1 Theil des Lactons wird in 10 Theilen Wasser gelöst, mit wenig Schwefelsäure angesäuert, in einer Kältemischung bis zur beginnenden Eisbildung gekühlt und nun unter fortwährendem Schütteln $2^1/_2$procentiges Natriumamalgam in kleinen Mengen zugegeben. Die Flüssigkeit muss stets schwach sauer gehalten werden. Der Wasserstoff wird fast vollständig fixirt, bis etwa 15 Theile des Amalgams und 1.3 Theile 20procentiger Schwefelsäure verbraucht sind. Die Operation dauerte in der Regel $^3/_4$ Stunden und wurde unterbrochen, wenn 2 Tropfen der Lösung 15 Tropfen Fehling'scher Flüssigkeit vollständig reducirten. Jetzt giesst man die alkalische Lösung vom Quecksilber ab, klärt durch Schütteln mit wenig Thierkohle, filtrirt, neutralisirt genau mit Schwefelsäure und verdampft auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfates. Die wässrige Lösung wird nun in die 20fache Menge kochenden Alkohols unter tüchtigem Umschütteln eingegossen und das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade verdampft. Die abgeschiedenen Natriumsalze enthalten noch beträchtliche Mengen Zucker. Sie werden deshalb von Neuem in wenig Wasser gelöst und wieder in Alkohol eingetragen. Wird diese Operation zum dritten Mal wiederholt, so ist in der Regel die Krystallmasse frei von Zucker. Sie enthält ausser Natriumsulfat eine beträchtliche Menge von arabinosecarbonsaurem Natrium. Man kann daraus durch Ansäuern mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure und Aufkochen das Arabinosecarbonsäurelacton regeneriren und das letztere isoliren oder die Lösung nach dem Erkalten ohne weiteres wieder mit Natriumamalgam reduciren.

Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung hinterbleibt die l. Mannose als farbloser Syrup, welcher noch kleine Mengen organischer Natronsalze enthält. Die Ausbeute an Zucker, welcher durch

[1]) Diese Berichte XXII, 2204.

das schwerlösliche Phenylhydrazon bestimmt wurde, beträgt etwa 50 pCt. der Theorie.

Die l. Mannose ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol recht schwer, in Methylalkohol ziemlich leicht löslich. Ganz rein habe ich die Verbindung bis jetzt nicht erhalten; man wird für den Zweck gerade wie bei der d. Verbindung den Umweg über das Phenylhydrazon nehmen müssen, wozu das Material nicht reichte. Sie dreht das polarisirte Licht in wässriger Lösung schwach nach links. Das Drehungsvermögen konnte aus Mangel an reinem Material nicht genau bestimmt werden; man wird aber kaum fehlgehen bei der Annahme, dass dasselbe gleich dem Drehungsvermögen der d. Mannose ist.

Charakteristisch für die l. Mannose ist gerade so, wie bei der d. Verbindung das Phenylhydrazon. Auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin zur wässrigen Lösung des Zuckers fällt es nach einigen Minuten in feinen, fast farblosen Kryställchen aus. Aus der 40 fachen Menge siedenden Wassers lässt es sich leicht umkrystallisiren. Es ist mithin in heissem Wasser leichter löslich, als das d. Phenylhydrazon. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1520 g gaben 0.2962 g Kohlensäure und 0.0940 Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2O_5$		Gefunden
C	53.33	53.15 pCt.
H	6.67	6.84 »

Das Hydrazon schmilzt nicht ganz constant beim raschen Erhitzen [1]) gegen 195° unter Gasentwickelung.

In salzsaurer Lösung dreht dasselbe das polarisirte Licht nach rechts. Wie später noch ausgeführt wird, kann es dadurch leicht von der d. Verbindung unterschieden werden. Durch kalte concentrirte Salzsäure wird es in Phenylhydrazin und l. Mannose gespalten.

l. Phenylglucosazon.

Erhitzt man das l. Mannosephenylhydrazon mit der doppelten Menge essigsaurem Phenylhydrazin und etwa 30 Theilen Wasser auf dem Wasserbade, so löst es sich auf. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelb und scheidet nach etwa 20 Minuten feine gelbe Nadeln des Osazons ab. Nach einer Stunde lässt man erkalten, filtrirt und wäscht das Product mit Wasser, kaltem Alkohol und Aether.

Das Osazon ist dem gewöhnlichen d. Phenylglucosazon (welches aus d. Mannose, Lävulose und Dextrose entsteht) täuschend ähnlich. Beim raschen Erhitzen färbt es sich gegen 195° dunkler und schmilzt dann gegen 205° unter Gasentwicklung. Dagegen verhält es sich in

[1]) Bei der Ausführung der Bestimmung brauche ich, wenn rasches Erhitzen vorgeschrieben ist, nicht mehr als 3 Minuten, um das Bad von 20° bis zum Schmelzen der Substanz zu erwärmen. Vgl. Tollens, Lieb. Ann. 255, 218.

optischer Beziehung gerade umgekehrt; denn seine Lösung in Eisessig dreht das polarisirte Licht stark nach rechts.

0.1681 g gaben 23.2 ccm Stickstoff bei 16° C. und 751 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Gefunden
N 15.65	15.89 pCt.

Durch concentrirte Salzsäure wird das Osazon unter Abspaltung von Phenylhydrazin in das entsprechende Oson verwandelt. Aus letzterem wird man unzweifelhaft durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die der gewöhnlichen Lävulose entgegengesetzte rechtsdrehende Lävulose gewinnen, deren directe Bildung aus inactiver Lävulose später beschrieben wird.

Verhalten der l. Mannose gegen Bierhefe.

Eine 5procentige wässerige Lösung des Zuckers, welcher mit einer reichlichen Menge von ganz frischer und sehr wirksamer Bierhefe und ausserdem noch mit Hefeabsud versetzt war, zeigte bei Zimmertemperatur im Laufe von 12 Stunden keine wahrnehmbare Gährung. Bei einer Temperatur von 30—34° entwickelte dieselbe im Laufe von 24 Stunden kleine Mengen von Kohlensäure. Aber selbst nach 12tägigem Stehen war der weitaus grösste Theil des Zuckers unverändert.

Unter denselben Bedingungen war die d. Mannose schon nach 2 Tagen völlig verschwunden.

Demnach ist die l. Mannose jedenfalls sehr schwer vergährbar; ja es bleibt sogar noch zweifelhaft, ob die beobachtete kleine Menge von Kohlensäure das Product einer alkoholischen Gährung ist.

l. Mannit.

Die Reduction der l. Mannose zum entsprechenden Mannit durch Natriumamalgam geht viel langsamer von statten, als die Umwandlung des Lactons in Zucker. Sie gelingt am besten in schwach alkalischer Lösung. Der rohe Zucker wird in 10 Theilen Wasser gelöst, unter fortwährendem Schütteln $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam eingetragen und das Alkali öfters durch verdünnte Schwefelsäure neutralisirt. Anfangs wird der Wasserstoff grösstentheils fixirt. Zum Schluss verläuft die Reduction sehr langsam. Die Operation wurde unterbrochen, als 3 Tropfen der Lösung 1 Tropfen Fehling'sche Flüssigkeit nicht mehr ganz reducirten, was bei Anwendung der 60 fachen Menge Amalgam und bei fortwährendem Schütteln nach etwa 12 Stunden der Fall war.

Statt der l. Mannose das Arabinosecarbonsäurelacton direct zu verwenden, ist nicht rathsam, weil dann die Reinigung des l. Mannits wegen der organischen Natronsalze grössere Schwierigkeiten bietet.

Zur Isolirung des Mannits wird die alkalische, vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit unter Zusatz von wenig Thierkohle filtrirt, dann mit Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfates eingedampft und in die 20 fache Menge heissen Alkohols eingegossen. Das ausfallende Natriumsulfat muss nochmals in Wasser gelöst und wiederum in Alkohol eingetragen werden. Die alkoholischen Filtrate hinterlassen beim Verdampfen den Mannit als weisse krystallinische Masse, welche noch kleine Mengen organischer Natronsalze enthält. Das Product wird in heissem Methylalkohol gelöst und von dem geringen unlöslichen Rückstand filtrirt. Aus der concentrirten Lösung fällt in der Kälte der l. Mannit in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Um das Präparat ganz aschefrei zu erhalten, wurde es für die Analyse nochmals in der doppelten Menge warmem Wasser gelöst. Beim starken Abkühlen krystallisirt es daraus langsam in feinen Nadeln von der Formel $C_6H_{14}O_6$.

0.1115 g Substanz gaben 0.1613 g Kohlensäure und 0.0790 g Wasser.

Ber. für $C_6H_{14}O_6$		Gefunden
C	39.56	39.46 pCt.
H	7.69	7.87 »

Der l. Mannit ist dem gewöhnlichen Mannit wiederum sehr ähnlich; er schmilzt 2° niedriger bei 163—164° (uncorr.), löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, viel leichter in heissem Methylalkohol. Er schmeckt süss und reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit nicht. Er ist aber leicht zu erkennen durch seine optischen Eigenschaften; denn bei Gegenwart von Borax dreht er das polarisirte Licht stark nach links.

Höchst wahrscheinlich hat schon Kiliani das Product unter Händen gehabt, aber für gewöhnlichen Mannit angesehen. Er erhielt dasselbe durch Reduction des Doppellactons der Metazuckersäure [1]), welche durch Oxydation der Arabinosecarbonsäure entsteht. Er konnte damals kaum auf den Gedanken kommen, dass sein Product das optisch Isomere des gewöhnlichen Mannits sei und hat deshalb bei der Uebereinstimmung der anderen Eigenschaften beide Körper für gleich gehalten.

i. Mannonsäure.

Löst man gleiche Theile l. Mannonsäurelacton und Arabinosecarbonsäurelacton in Wasser, so ist die Flüssigkeit optisch inactiv und hinterlässt beim Verdampfen das i. Lacton als farblose, strahlige Krystallmasse. Dasselbe ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten in schönen

[1]) Diese Berichte XX, 2714.

glänzenden, meist sternförmig verwachsenen, langen Prismen ab. In heissem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich und fällt beim Erkalten in feinen, ebenfalls sternförmig verwachsenen, langen Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6$ aus.

0.2577 g gaben 0.3806 g Kohlensäure und 0.1405 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_6$	Gefunden
C	40.44	40.28 pCt.
H	5.61	6.05 »

Die Verbindung schmilzt etwas höher wie die Componenten, aber gerade so wie diese, nicht constant. Bei 149° beginnt sie zu sintern und ist erst bei 155° völlig geschmolzen. Die flüssige Masse erstarrt gegen 140° wieder krystallinisch. Sie schmeckt süss, reagirt völlig neutral und reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit nicht [1]).

Das Lacton bewirkt selbst in 25 procentiger wässeriger Lösung keine Ablenkung des polarisirten Lichtes und kann auch durch Krystallisation nicht in seine Componenten gespalten werden. Da es ferner optisch inactive Salze bildet, welche von denjenigen der Mannonsäure und der Arabinosecarbonsäure durch ihre Löslichkeit und Zusammensetzung unterschieden sind, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Verbindung ein Analogon der Traubensäure ist.

l. Mannonsaures Calcium. Dasselbe entsteht, wenn man die verdünnte, etwa 2 procentige wässrige Lösung des Lactons mit überschüssigem, reinem Calciumcarbonat ½ Stunde kocht. Verdampft man das Filtrat auf dem Wasserbade, so beginnt schon bei ziemlich verdünnter Lösung in der Hitze die Abscheidung von feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

Das in der Wärme krystallisirte Salz ist wasserfrei; es verliert bei 108° nicht an Gewicht und besitzt nach der Calciumbestimmung die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$.

0.4702 g gaben 0.1483 g Calciumsulfat.

	Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$	Gefunden
Ca	9.30	9.27 pCt.

Es unterscheidet sich also durch die Zusammensetzung von dem Salze der l. Mannonsäure, welches 2 Moleküle Krystallwasser enthält,

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit will ich eine Beobachtung mittheilen, durch welche vielleicht die widersprechenden Angaben über das Reductionsvermögen der einfachen Oxysäuren der Zuckergruppe ihre Erklärung finden. Kocht man die wässrige Lösung eines solchen Lactons direct mit Fehling'scher Flüssigkeit, so entsteht ein gelbgrüner Niederschlag, welcher scheinbar eine Reduction des Kupfersalzes anzeigt. Fügt man aber zuvor zu dem Lacton Natronlauge, so dass dasselbe in die Säure verwandelt wird, so erfolgt beim späteren Kochen mit Fehling'scher Lösung keine Fällung noch Entfärbung.

welches ferner beim Verdampfen erst aus sehr concentrirter Lösung in der Hitze ebenfalls in wasserhaltigen Nadeln ausfällt. (Die letzteren besitzen dieselbe Zusammensetzung, wie das aus verdünntem Alkohol krystallisirte Salz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 2H_2O$. Berechnet Ca 8.58 pCt., gefunden 8.59 pCt.)

Das krystallisirte Salz der l. Mannonsäure verlangt zur völligen Lösung 60—70 Theile siedenden Wassers. Die Lösung muss aber dann wieder eingedampft werden, damit die Krystallisation eintritt. Das Salz ist also beträchtlich schwerer löslich, als das l. mannonsaure Calcium und während das letztere schwach nach links dreht, ist seine Lösung optisch inactiv. Das arabinosecarbonsaure Calcium ist bisher nicht krystallisirt erhalten worden und löst sich in Wasser noch sehr viel leichter als das l. mannonsaure Salz.

Schüttelt man die nicht zu verdünnte lauwarme Lösung des l. mannonsauren Salzes mit überschüssigem Calciumhydroxyd, so scheidet das Filtrat beim Kochen einen reichlichen Niederschlag von basischem Salz ab. Diese Eigenschaft theilt die l. Mannonsäure übrigens mit der d. Mannonsäure und der Arabinosecarbonsäure, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugte. Dasselbe Verhalten ist endlich für die isomere Gluconsäure schon von Hlasiwetz[1]) beobachtet worden.

l. Mannonsäurephenylhydrazid. Die l. Mannonsäure verwandelt sich ebenso leicht, wie ihre Componenten beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin in das schwer lösliche Hydrazid.

Erwärmt man eine Lösung von 1 Theil l. Mannonsäurelacton in 10 Theilen Wasser mit 2 Theilen Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure auf dem Wasserbade, so beginnt nach etwa 20 Minuten die Abscheidung von schönen farblosen, ziemlich grossen, würfelähnlichen Krystallen und nach einer Stunde ist der grösste Theil des Hydrazids ausgefallen. Die Mutterlauge giebt nach weiterem 1 stündigem Erwärmen beim Abkühlen eine zweite, aber viel geringere Krystallisation. Für die Analyse wurde das Präparat nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.2653 g gaben 22.4 ccm Stickstoff bei 13° C. und 757 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_6$		Gefunden
N	9.79	9.94 pCt.

Das Hydrazid fällt aus heissem Wasser, worin es schwerer löslich ist als die entsprechenden Derivate der d. Mannonsäure und Arabinosecarbonsäure, in kleinen glänzenden, dem Kochsalz sehr ähnlichen Krystallen. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. Beim raschen Erhitzen schmilzt es unter Gasentwickelung gegen 230°, mithin etwa 15° höher, als die Hydrazide der beiden Componenten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 257.

Durch heisses Barytwasser wird es in Phenylhydrazin und die Säure zerlegt.

Spaltung der i. Mannonsäure.

Durch die klassischen Arbeiten von Pasteur über die Weinsäuren kennt man zwei Methoden, um inactive Säuren in optisch active zu verwandeln: 1. Krystallisation der Salze. 2. Theilweise Vergährung durch Schimmelpilze. Ich habe beide Methoden in diesem Falle versucht.

a) Vergährung durch Penicillium glaucum. 1 g i. Mannonsäurelacton wurde in 100 g Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Ammoniak versetzt. Nach 15 Minuten war die Reaction der Flüssigkeit neutral geworden. Dazu kam jetzt 1 ccm einer Lösung, welche in 100 ccm 0.1 g Kaliumphosphat und 0.02 g Magnesiumsulfat enthielt. Diese Flüssigkeit wurde durch Kochen sterilisirt, dann mit Schwefelsäure ganz schwach angesäuert, unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln mit Sporen von Penicillium zusammengebracht und im Brutofen bei 30—34° aufbewahrt. Der Pilz entwickelte sich anfangs recht üppig. Nach 8 Tagen war reichliche Mycel-Bildung und nach 14 Tagen starke Fructification vorhanden. Nach 3 Wochen hörte das Wachsthum auf, obschon noch eine beträchtliche Menge unveränderter inactiver Substanz vorhanden war. Die Reaction der Flüssigkeit war neutral. Der Grund für den Stillstand des Wachsthums konnte nicht ermittelt werden. Die vom Pilz abfiltrirte, klare Lösung wurde nun mit Barytwasser bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht, dann der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat auf 5 ccm eingedampft.

Die Lösung drehte jetzt im 1 dcm Rohr um fast 1° nach links und hinterliess beim Verdampfen einen Syrup, der nach einiger Zeit krystallisirte. Der letztere enthielt noch ziemlich viel i. Mannonsäurelacton, daneben wahrscheinlich das linksdrehende Arabinosecarbonsäurelacton, welches aber nicht rein erhalten werden konnte. Der Versuch wurde nicht wiederholt, weil die zweite Methode ein unzweideutiges und völlig befriedigendes Resultat ergab.

b) Spaltung durch Strychnin.

Die Salze der i. Mannonsäure mit Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, welche durch Kochen der Basen mit der wässrigen Lösung des Lactons erhalten werden, sind in Wasser und auch in absolutem Alkohol so leicht löslich, dass ihre Spaltung in optisch Isomere durch Krystallisation nicht wohl durchführbar ist. Dagegen leistet das Strychninsalz diesen Dienst. Zur Bereitung desselben löst man gleiche Moleküle des Lactons und der Base durch längeres Kochen in 70 procentigem Alkohol. Beim Verdampfen des Alkohols scheidet

sich ein Theil des Strychnins (etwa 12 pCt. der angewandten Menge) wieder aus, während eine entsprechende Menge unverändertes Lacton neben dem entstandenen Strychninsalz in Lösung bleibt. Wird die letztere auf dem Wasserbade stark eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten das Strychninsalz fast vollständig als dicke, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse aus. Dieselbe wird mit Alkohol verrieben, filtrirt und mit Alkohol gewaschen. Die Mutterlauge enthält neben wenig Strychninsalz das unveränderte Lacton.

Die Krystallmasse löst sich in heissem Wasser unter Rücklassung von etwas Strychnin, welches wahrscheinlich durch eine theilweise Dissociation des Salzes entsteht. Ob dieses Product das Salz der inactiven Säure oder ein Gemisch der beiden Componenten ist, kann ich nicht sagen. Erwärmt man eine kleine Menge desselben mit absolutem Alkohol, so löst es sich im ersten Moment klar auf, aber nach wenigen Augenblicken beginnt in der Siedehitze die Krystallisation des sehr schwerlöslichen arabinosecarbonsauren Strychnins. Darauf beruht die Trennung der Salze. Grössere Mengen des Productes können nicht mit Alkohol in Lösung gebracht werden, weil die Bildung des schwerlöslichen Salzes zu rasch erfolgt.

Man verreibt deshalb das oben erwähnte, aus Wasser krystallisirte und mit Alkohol gewaschene Product sehr sorgfältig, erhitzt dasselbe mit der 100 fachen Menge absoluten Alkohols eine Stunde lang zum Kochen und filtrirt siedend heiss. Der unlösliche Rückstand, welcher etwa $^1/_3$ der ganzen Salzmasse beträgt, wird nochmals verrieben, mit der 50 fachen Menge absoluten Alkohols ausgekocht und besteht dann aus reinem arabinosecarbonsaurem Strychnin.

Das Salz wurde in Wasser gelöst, mit Barytwasser zerlegt, die gefällte Base filtrirt, der kleine in Lösung befindliche Rest derselben durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt, dann die wässrige Lösung genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat verdampft. Der Rückstand krystallisirte in der Kälte; die Krystallmasse wurde filtrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz schmolz wie das Arabinosecarbonsäurelacton bei 146—151° und zeigte auch das specifische Drehungsvermögen desselben.

Die erste alkoholische Mutterlauge enthält neben arabinosecarbonsaurem Strychnin das leichter lösliche Salz der d. Mannonsäure. Beim Abkühlen auf 0° fallen beide Salze im Verlauf von einigen Stunden in feinen glänzenden Krystallen aus. Die Menge desselben beträgt die Hälfte des angewandten Strychninsalzes. Um den grössten Theil des arabinosecarbonsauren Salzes zu entfernen, wurde die Krystallmasse mit der 150fachen Menge absoluten Alkohols ausgekocht, wobei ungefähr $^1/_4$ ungelöst blieb. Aus dem stark gekühlten Filtrat krystallisirt das d. mannonsaure Salz zum grössten Theil wieder aus. Aus diesem Product wurde das Lacton regenerirt und auf das Drehungs-

vermögen untersucht. Dasselbe betrug $^2/_3$ der für reines d. Mannonsäurelacton gefundenen Drehung. Das Präparat enthielt also noch $^1/_3$ i. Lacton, oder, was dasselbe bedeutet, $^1/_6$ Arabinosecarbonsäurelacton. Die völlige Entfernung des letzteren gelingt durch Krystallisation des Morphinsalzes.

Zu dem Zwecke wird das Gemenge der Lactone in wässriger Lösung mit der dreifachen Menge Morphin $^1/_2$ Stunde gekocht. Die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit, zum Syrup verdampft, scheidet beim längeren Stehen eine grosse Menge von d. mannonsaurem Morphin in feinen glänzenden Nadeln ab. Dieselben werden filtrirt, erst mit wenig wasserhaltigem, dann mit reinem Methylalkohol ausgewaschen und schliesslich aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Aus dem reinen Morphinsalz kann man leicht das reine d. Mannonsäurelacton regeneriren. Man versetzt die concentrirte wässrige Lösung vorsichtig mit Ammoniak, filtrirt vom gefällten Morphin, kocht dann das Filtrat bis zur Verjagung des Ammoniaks mit reinem Barythydrat und fällt schliesslich den Baryt genau mit Schwefelsäure. Beim Verdampfen der Lösung bleibt das Lacton als Syrup, welcher bald erstarrt. Einmaliges Umkrystallisiren des Productes aus heissem Alkohol genügt, um reines Lacton zu gewinnen. Das Product zeigte den Schmelzpunkt und das specifische Drehungsvermögen, welche früher für d. Mannonsäurelacton gefunden wurden.

Handelt es sich nur um die Gewinnung der d. Mannonsäure, so kann die Spaltung der inactiven Säure auch direct mit Hülfe des Morphinsalzes bewerkstelligt werden. Dasselbe wird in der vorher beschriebenen Weise aus reiner i. Mannonsäure dargestellt. Beim längeren Stehen der zum Syrup verdampften Lösung scheidet sich das d. mannonsaure Salz in Krystallen aus, welche durch Waschen mit wenig Methylalkohol von der Mutterlauge befreit und durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Methylalkohol gereinigt werden.

i. Mannose.

Die Darstellung des Zuckers aus dem i. Mannonsäurelacton geschieht ganz in derselben Weise, wie diejenige der l. Mannose.

Derselbe ist ein farbloser Syrup, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer und in heissem Methylalkohol ziemlich leicht löslich. Die Ausbeute beträgt auch hier 50 pCt. des Lactons. Abgesehen von der optischen Inactivität zeigt er alle charakteristischen Reactionen der d. und l. Mannose.

Vor allen Dingen liefert er ein schwer lösliches Phenylhydrason, welches in bekannter Weise leicht dargestellt werden kann. Für die Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1209 g gaben 11.2 ccm Stickstoff bei 15°C. und 740 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_5$	Gefunden
N	10.37	10.56 pCt.

Das Hydrazon schmilzt beim raschen Erhitzen ebenfalls gegen 195° unter Zersetzung und ist von dem Derivat der d. Mannose nur durch den Polarisationsapparat zu unterscheiden; denn seine Lösung in verdünnter Salzsäure ist optisch völlig inactiv.

Durch kalte concentrirte Salzsäure wird es in Phenylhydrazin und Zucker gespalten.

Gährung der i. Mannose.

Von Bierhefe wird die d. Mannose sehr rasch, die l. Mannose dagegen sehr langsam vergohren. In Folge dessen erfährt die i. Mannose eine partielle Vergährung, wobei l. Mannose übrig bleibt.

Versetzt man eine 10 procentige Lösung des Zuckers mit einer reichlichen Menge frischer Bierhefe und etwas Hefewasser, so beginnt bei einer Temperatur von 30° bald die Entwickelung von Kohlensäure, welche nach 24 Stunden sehr schwach wird. Nach 36 Stunden war bei verschiedenen Versuchen die Spaltung des inactiven Zuckers eine vollständige. In der filtrirten Lösung lässt sich die l. Mannose sehr leicht durch Ausfällen als Hydrazon erkennen und quantitativ bestimmen. Das Präparat zeigte das Drehungsvermögen des reinen l. Mannosephenylhydrazon. Die Menge schwankt etwas, scheinbar mit der Qualität der Hefe. Bei einem Versuche wurde fast die theoretische Menge an reiner l. Mannose erhalten.

Dieses Resultat bestätigt die alte Erfahrung, dass Pilze aus inactiven Substanzen den Theil wegnehmen, an welchen sie durch ihre natürliche Erziehung gewöhnt sind. Das ist in diesem Falle die in der Natur verbreitete und ferner der Dextrose und Lävulose so nahe verwandte d. Mannose.

i. Phenylglucosazon.

Erhitzt man die i. Mannose mit der doppelten Menge Phenylhydrazin, der entsprechenden Menge Essigsäure und so viel (etwa 40 Th.) Wasser, dass kein Hydrazon auskrystallisirt, so beginnt nach etwa ½ Stunde die Abscheidung von feinen, glänzenden, gelben Nadeln. Die Bildung des Osazons erfolgt hier etwas langsamer als bei den gewöhnlichen Zuckerarten und ist deshalb erst nach mehreren Stunden beendet. Das erklärt sich durch die geringere Oxydirbarkeit der drei Mannosen, welche z. B. auch die Fehling'sche Flüssigkeit langsamer reduciren als Dextrose, Galactose und Lävulose. Auch die Ausbeute an Osazon ist hier beträchtlich geringer, als bei den eben erwähnten Zuckerarten.

Das inactive Osazon ist nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein. Zur Analyse wurde es noch einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0.1881 g gaben 26.3 ccm Stickstoff bei 18° C. und 741 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Gefunden
N	15.65	15.74 pCt.

Das Präparat färbte sich beim raschen Erhitzen gegen 210° dunkler und schmolz bei 217—218° unter Zersetzung. Es löst sich in etwa 250 Theilen siedenden Alkohols und krystallisirt daraus in deutlich ausgebildeten feinen Nadeln. Durch rauchende Salzsäure wird es bei 45° gespalten und liefert dabei das entsprechende Oson. Das aus dem letzteren regenerirte Osazon schmolz wieder bei 217°. Die Lösung desselben in 60 Theilen Eisessig drehte das polarisirte Licht gar nicht. Kurzum, das Product zeigt alle Merkmale des α-Acrosazons.

Da bisher keine andere Verbindung mit den gleichen Eigenschaften existirt, da ferner auch andere gewichtige Gründe zu demselben Schlusse führen, so zögere ich nicht, das i. Glucosazon und das α-Acrosazon für gleich zu erklären. Ich werde in Zukunft den ersteren Namen für diese Verbindung benutzen, weil er ihre Beziehungen zu den natürlichen Zuckerarten besser wiedergiebt.

i. Mannit (α-Acrit).

Die Reduction der i. Mannose zum Alkohol und die Isolirung des letzteren wird in derselben Weise ausgeführt, wie die zuvor beschriebene Darstellung des l. Mannits.

Das Rohproduct, welches fast farblos und zum grössten Theil krystallisirt ist, wird in heissem Methylalkohol, wovon recht viel nöthig ist, gelöst. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich der Mannit ziemlich langsam als harte, aus feinen Platten bestehende Krystallmasse ab. Die Ausbeute an diesem Product beträgt etwa 40 pCt. des Zuckers. Da dasselbe noch eine kleine Menge von Natronsalzen enthielt, so wurde es in der anderthalbfachen Menge heissen Wassers gelöst und das in der Kälte in kleinen Prismen ausfallende Präparat für die Analyse nochmals aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt.

0.2330 g gaben 0.3374 g Kohlensäure und 0.1626 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{14}O_6$	Gefunden
C	39.56	39.48 pCt.
H	7.69	7.75 »

Die reine Substanz schmilzt 3° höher als der gewöhnliche Mannit, bei 168° (corrigirt bei 170°).

Sie ist in warmem Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt bei genügender Concentration in der Kälte in schönen kleinen Prismen. Von heissem Eisessig wird sie ebenfalls ziemlich leicht, von Methyl- und Aethylalkohol dagegen recht schwer gelöst. Von dem gewöhnlichen Mannit kann sie durch die Art der Krystallisation aus Alkohol und Methylalkohol unterschieden werden. Viel sicherer ist aber die optische Untersuchung; denn ihre wässerige Lösung bleibt auch bei Zusatz von Borax gänzlich inactiv.

Der i. Mannit ist identisch mit dem *α*-Acrit, für welchen früher [1]) der Schmelzpunkt 165—166° angegeben wurde. Wird aber das synthetische Product öfters umkrystallisirt, so steigt der Schmelzpunkt noch, und ich habe bei einem genauen Vergleich des Präparates mit dem i. Mannit keinen Unterschied bemerken können. Der letzte Zweifel an der Identität schwindet endlich durch die später beschriebene Verwandlung des *α*-Acrits in i. Mannose.

Ich werde künftig für die Verbindung nur den Namen i. Mannit gebrauchen.

Optische Unterscheidung der Verbindungen der Mannitreihe.

Für die Erkennung der natürlichen Zuckerarten wird das Phenylhydrazin seit mehreren Jahren vielfach benutzt. In der Regel dient dasselbe nur zur Bereitung der schwerlöslichen Osazone, welche durch den Schmelzpunkt und die Löslichkeit unterschieden werden. Aus den vorliegenden Resultaten ergiebt sich eine wesentlich erweiterte Anwendung dieses Reagens, so dass dasselbe auch jetzt noch zur Erkennung aller bekannten Zuckerarten dienen kann. Drei derselben, die d., l. und i. Mannose liefern in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin die schwer löslichen Hydrazone [2]); die letzteren haben die gleiche Zusammensetzung, fast den gleichen Schmelzpunkt und ähnliche Löslichkeit, aber sie können leicht durch den Polarisationsapparat erkannt werden.

Zu dem Zwecke löst man 0.1 g des Hydrazons in 1 ccm kalter concentrirter Salzsäure, fügt sofort 5 ccm Wasser zu und prüft die

---

[1]) Diese Berichte XXII, 100.

[2]) Schwer lösliche Phenylhydrazone bilden ferner noch zwei durch Synthese gewonnene zuckerähnliche Körper von der Formel $C_7H_{14}O_7$, welche aus der Mannosecarbonsäure und der Galactosecarbonsäure durch Reduction gewonnen wurden und demnächst beschrieben werden sollen. Und man wird voraussichtlich noch verschiedenen derartigen Producten begegnen; aber die kohlenstoffreicheren Hydrazone besitzen eine andere procentige Zusammensetzung und können deshalb durch die Analyse von den oben erwähnten unterschieden werden.

Lösung im 1-Decimeterrohr. Die d. Verbindung zeigt dann eine Linksdrehung von ungefähr 1.2° und die l. Verbindung eine ebenso starke Rechtsdrehung[1]). Die dritte ist selbstverständlich inactiv. Zu beachten bleibt aber bei dieser Probe, dass das Drehungsvermögen der Lösung bald abnimmt und nach 3—4 Stunden bei Zimmertemperatur ganz verschwindet, weil die Hydrazone auch durch die kalte verdünnte Salzsäure innerhalb dieser Zeit in Phenylhydrazin und die sehr schwach drehenden Zucker gespalten werden.

Ebenso nothwendig ist die optische Untersuchung der Osazone. d. und l. Phenylglucosazon, welche fast den gleichen Schmelzpunkt, gleiches Aussehen und ganz ähnliche Löslichkeit besitzen, können nur dadurch sicher erkannt werden. Das i. Phenylglucosazon schmilzt allerdings im ganz reinen Zustande 12° höher, aber der Schmelzpunkt wird durch kleine Verunreinigungen leicht heruntergedrückt und die optische Untersuchung ist auch hier das bequemste Erkennungsmittel.

Man löst für den Zweck 0.1 g des gepulverten Osazons möglichst rasch in 12 g warmem Eisessig, kühlt sofort auf Zimmertemperatur, um die Zersetzung der Substanz durch das Lösungsmittel möglichst zu verhindern, und prüft im 1-Decimeterrohr. Die Drehung beträgt bei dem d. Phenylglucosazon 0.85° nach links, bei l. Phenylglucosazon ebensoviel nach rechts, während das i. Glucosazon optisch inactiv ist[2]).

d. und l. Mannit zeigen in wässeriger Lösung eine kaum wahrnehmbare Drehung, aber dieselbe wird sofort sichtbar bei Zusatz von Borax, wie das für den d. Mannit von Vignon[3]) längst beobachtet ist. Darauf beruht die Unterscheidung derselben.

0.15 g wird mit 0.37 g krystallisirtem Borax in 5 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit im 1-Decimeterrohr geprüft. Für d. Mannit wurde unter diesen Bedingungen eine Rechtsdrehung von 0.85° und für den l. Mannit eine ebenso starke Linksdrehung beobachtet. Der

---

[1]) Alle Beobachtungen wurden mit einem Halbschattenapparate bei Natriumlicht angestellt und die angegebenen Zahlen sind das Mittel verschiedener Ablesungen.

[2]) Die optische Untersuchung der Osazone bietet auch bei den anderen Zuckerarten manche Vortheile. Sie ist z. B. ein treffliches Mittel, um die ausserordentlich ähnlichen Osazone der Arabinose und Xylose von einander zu unterscheiden.

Während die vierprocentige alkoholische Lösung des Phenylxylosazons im 1-Decimeterrohr 1.8° nach links dreht, zeigt das Phenylarabinosazon unter denselben Bedingungen keine wahrnehmbare Drehung.

Das letztere gilt auch für die 1 procentige Lösung des Phenylgalactosazons in Eisessig, welches dadurch sicherer als durch den Schmelzpunkt von dem stark drehenden Glucosazon unterschieden werden kann.

[3]) Ann. chim. et phys. [5], 2, 440.

i. Mannit war wiederum inactiv. Die Probe wurde absichtlich mit so kleinen Mengen ausgeführt, um ihre Brauchbarkeit für die qualitative Erkennung der Producte zu zeigen.

Das d. Mannonsäurelacton und das optisch entgegengesetzte Arabinosecarbonsäurelacton drehen in wässriger Lösung so stark, dass 0.1 g, in 5 ccm Wasser gelöst, bei der optischen Untersuchung ein zweifelloses Resultat (1.04°) liefert. Dagegen ist das Drehungsvermögen ihrer Salze viel geringer. Es genügt aber, die Lösung der Salze mit Salzsäure anzusäuern und aufzukochen, um sofort eine stark drehende Flüssigkeit zu gewinnen, wie folgender Versuch zeigt.

0.25 g d. mannonsaures Calcium, in 5 ccm Wasser gelöst, zeigt im 1 dcm-Rohr eine Linksdrehung von 0.35°. Diese Lösung mit 5 Tropfen Salzsäure einige Minuten zum Sieden erhitzt und abgekühlt gab dann eine Rechtsdrehung von 1.75°.

Unter denselben Bedingungen war selbstverständlich i. mannonsaures Calcium inactiv.

Wenig geeiguet sind die Phenylhydrazide der beiden Säuren für die optischen Versuche, da sie sich in Wasser recht schwer lösen und ein verhältnissmässig sehr geringes Drehungsvermögen besitzen.

Constitution der α-Acrose.

Der erste synthetische Zucker, welcher mit dem Traubenzucker verglichen werden konnte, wurde von Dr. Tafel und mir aus dem Acroleïnbromid[1]) und später aus der Glycerose[2]) gewonnen und als α-Acrose bezeichnet. Derselbe konnte nur in Form des α-Acrosazons isolirt werden. Dasselbe Product wurde später von Passmore und mir aus dem Condensationsproduct des Formaldehyds isolirt[3]). Aus diesem Osazon konnte durch Spaltung mit Salzsäure das Oson und aus dem letzteren durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wieder ein Zucker erhalten werden[4]), welcher mit Bierhefe gährt und bei weitergehender Reduction mit Natriumamalgam den dem Mannit ausserordentlich ähnlichen, aber optisch inactiven α-Acrit lieferte. Der letztere ist, wie vorher gezeigt wurde, nichts anderes als i. Mannit und ebenso ist das α-Acrosazon mit dem i. Phenylglucosazon identisch.

Die Constitution der α-Acrose selbst ist damit aber noch nicht ohne weiteres bestimmt. Es bleibt die Wahl zwischen folgenden beiden Formeln:

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COH$$
$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.CH_2OH;$$

---

[1]) Diese Berichte XX, 1093; XX, 2567; XX, 3388.
[2]) Diese Berichte XX, 3384.
[3]) Diese Berichte XXII, 360.
[4]) Diese Berichte XXII, 97.

denn beide Verbindungen würden dasselbe Osazon und denselben sechswerthigen Alkohol liefern.

Mit anderen Worten: die α-Acrose ist entweder i. Mannose oder i. Lävulose. Das läset sich nun jetzt leicht entscheiden, da die i. Mannose ein sehr charakteristisches schwerlösliches Phenylhydrazon liefert. Der aus dem α-Acrosazon regenerirte Zucker zeigt diese Reaction nicht; er liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin in kalter Lösung beim mehrstündigen Stehen keinen Niederschlag und erst beim Erhitzen findet die Abscheidung des unlöslichen Osazones statt. Dieser Zucker ist also inactive Lävulose. Das Resultat konnte voraus gesehen werden; denn aus dem gewöhnlichen Phenylglucosazon entsteht auf demselben Wege die gewöhnliche Lävulose[1]).

Wie aber steht es nun mit dem ursprünglichen durch die Synthese gewonnenen Zucker?

Für die Entscheidung dieser Frage ist die Entstehung aus Glycerose, welche ein Gemenge von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton ist[2]), oder aus Formaldehyd nicht massgebend; dagegen schien die Bildung aus Acroleïnbromid für die Richtigkeit der Aldehydformel zu sprechen; denn wenn das Bromid unter der Wirkung des Barythydrates sich zunächst in Glycerinaldehyd verwandelt, so kann aus dem letzteren auf einfache Weise durch Zusammentritt von zwei Molekülen nur ein Zucker mit normaler Kohlenstoffkette und zwar der Aldehyd

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO$$

entstehen. Aus diesem Grunde haben Tafel und ich letztere Formel für die wahrscheinlichere erklärt. Ich habe mich nun bemüht, aus dem zuckerhaltigen Rohproduct die α-Acrose als Phenylhydrazon abzuscheiden.

Zu dem Zwecke wurde Acroleïnbromid mit Barytwasser in der früher beschriebenen Weise zersetzt, aus der Lösung der Baryt und das Brom vollständig gefällt und dieselbe dann im Vacuum verdampft. Dabei blieb ein dunkelgefärbter Syrup, welcher die α-Acrose allerdings in ziemlich kleiner Menge enthält. Von diesem Product wurden 5 g in 15 g Wasser gelöst und mit 4 g Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt. Sofort bildete sich ein dunkles Oel, aus welchem nichts Krystallisirendes zu isoliren war. Die nach einigen Stunden abfiltrirte, klare Lösung gab auch beim mehrtägigen Stehen keine Spur von Hydrazon, wohl aber eine Krystallisation von leicht löslichem Osazon. Als dann schliesslich die abermals filtrirte Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, entstand neben harzigen Producten eine relativ ziemlich grosse Quantität von α-Acrosazon.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 94.

[2]) Diese Berichte XXI, 2634; XXII, 106.

Derselbe Versuch wurde nun wiederholt mit 5 g desselben Syrups, welchem aber 0.25 g l. Mannose zugesetzt waren. Wiederum entstand sofort die oben erwähnte ölige Fällung, aber aus der filtrirten Flüssigkeit fiel im Laufe von 2 Tagen neben Osazon eine reichliche Menge von l. Mannosephenylhydrazon aus, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt werden konnte.

Dieses Resultat spricht nun sehr zu Gunsten der Annahme, dass auch die aus Acroleïnbromid entstehende α-Acrose nicht l. Mannose, sondern l. Lävulose ist. Die Bildung aus Acroleïnbromid würde dann allerdings ein ziemlich complexer Vorgang sein. Ein Theil desselben müsste in Glycerinaldehyd, ein anderer durch Atomverschiebung in Dioxyaceton verwandelt werden und diese würden dann zusammentreten nach folgendem Schema:

$$CH_2(OH).CH(OH).COH + CH_2(OH).CO.CH_2(OH)$$
$$= CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CH_2(OH).$$

Endlich habe ich noch die Acrose aus Formaldehyd[1]) in der gleichen Weise geprüft. Dieselbe entsteht allerdings in recht kleiner Menge bei der Condensation des Aldehyds mit Kalkhydrat bei Zimmertemperatur. Eine grössere Menge desselben Zuckers erhält man, wie ich später ausführlicher mittheilen werde, mit Kalk bei 50°. Noch besser ist endlich die Ausbeute bei dem Condensationsverfahren, welches Hr. Löw[2]) zuletzt mittheilte; denn der von ihm unter dem Namen Methose beschriebene Zucker ist nichts Anderes als Acrose.

Ich habe mich davon überzeugt durch die Untersuchung des Osazons, welches den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des Acrosazons zeigt.

Aus dem Verhalten des Zuckers gegen verdünnte Salzsäure hat bereits Löw den Schluss gezogen, dass derselbe der Lävulose ähnlicher sei als der Dextrose.

Im Einklang damit steht das Resultat der Hydrazinprobe.

5 g des Zuckersyrups, welcher aus Formaldehyd nach Löw's Vorschrift (l. c.) mit Blei und Magnesiumsulfat dargestellt war, wurden in 12 g Wasser gelöst und mit 3 g Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt. Die Lösung blieb mehrere Stunden klar, schied aber beim mehrtägigen Stehen eine reichliche Menge von Osazon ab, welches zum Theil aus a-Acrosazon (Schmelzpunkt 217°) bestand. Dagegen entstand keine Spur von l. Mannosephenylhydrazon. Als einer Controlprobe nur 0.2 g Mannose zugesetzt war, fiel unter den gleichen Bedingungen schon nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Hydrazon aus.

---

[1]) E. Fischer und F. Passmore. Diese Berichte XXII, 359.
[2]) Ebenda XXII, 475.

Dadurch wird es nun sehr wahrscheinlich, dass auch die Acrose aus Formaldehyd inactive Lävulose ist.

Zu demselben Schlusse führt der später beschriebene Gährversuch.

Synthese der Zuckerarten der Mannitreihe.

Die synthetisch gewonnene α-Acrose ist nach den vorhergehenden Versuchen i. Lävulose und der daraus erhaltene α-Acrose ist i. Mannit.

Für die Synthese der optisch activen natürlichen Zuckerarten dieser Gruppe waren mithin zwei Methoden angezeigt: Partielle Vergährung des inactiven Zuckers durch Pilze oder Oxydation des i. Mannits zu i. Mannonsäure, deren Spaltung durch das Strychninsalz in die optisch activen Componenten und Reduction der letzteren zu den activen Zuckerarten.

Ich habe beide mit Erfolg benutzt.

a. Vergährung der i. Lävulose (α-Acrose).

Während Penicillium glaucum auf einer Lösung des Zuckers sehr langsam wächst und denselben nur in recht unvollkommener Weise vergährt, gelingt die Spaltung leicht mit Hülfe von Bierhefe. Gerade so wie bei der i. Mannose wird auch hier der Theil des inactiven Zuckers, welcher der d. Reihe angehört, vergohren, während l. Lävulose[1]) übrig bleibt.

Der Versuch wurde mit 0.5 g synthetischem Zucker, welcher aus dem Osazon regenerirt war, ausgeführt. Die 10procentige wässerige Lösung desselben, mit frischer Bierhefe versetzt, kam bei einer Temperatur von 30° nach kurzer Zeit in lebhafte Gährung, welche nach 24 Stunden beendet war. Der in der Lösung befindliche optisch active Zucker konnte wegen der geringen Menge nicht isolirt werden; dass er aber nichts anderes als l. Lävulose ist, geht aus dem Verhalten gegen Phenylhydrazin hervor. Mit der essigsauren Lösung der Base gab er in der Kälte kein Hydrazon, aber beim Erhitzen eine relativ grosse Menge von Osazon.

Aus heissem Alkohol krystallisirte dasselbe in feinen gelben Nadeln, welche den gleichen Schmelzpunkt und genau dasselbe optische Verhalten wie das zuvor beschriebene l. Phenylglucosazon zeigten.

Im Anschluss an diesen Versuch habe ich auch die Gährung der Acrose aus Formaldehyd, welche nach der zuvor angeführten Hydrazinprobe ebenfalls inactive Lävulose ist, untersucht.

---

[1]) Sollte der etwas sonderbare Name l. Lävulose, welchen ich hier entsprechend der früheren Nomenclatur für den Ketonzucker der l. Mannitreihe ebrauche, keinen Anklang finden, so könnte man dafür nach dem Vorschlage, welchen Herr Tollens mir privatim machte, die Bezeichnung Anti-Lävulose substituiren und für die d. Verbindung einfach den alten Namen Lävulose beibehalten.

Die 10procentige Lösung des Zuckersyrups, welcher nur zum kleineren Theil aus Acrose besteht, wurde mit frischer Bierhefe 18 Stunden bei 30° in Berührung gelassen, wobei eine ziemlich lebhafte Gährung stattfand.

Die filtrirte Flüssigkeit zeigte jetzt eine verhältnissmässig starke Rechtsdrehung, welche offenbar von der durch die Hefe übrig gelassenen l. Lävulose herrührte. Die Isolirung der letzteren als Osazon ist aber in diesem Falle recht schwierig, weil ihre Menge gering und weil die anderen Zuckerarten, welche durch die Hefe nicht verändert werden, ebenfalls Osazone liefern.

b. Verwandlung des i. Mannits in i. Mannonsäure.

Der i. Mannit wird gerade so wie der gewöhnliche Mannit durch verdünnte Salpetersäure theilweise in i. Mannose verwandelt, welche leicht als schwer lösliches Phenylhydrazon isolirt werden kann.

Man erhitzt zu dem Zwecke 1 Theil i. Mannit mit 10 Theilen Salpetersäure (welche aus 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.41 und 2 Theilen Wasser hergestellt ist) etwa 6—10 Stunden auf 45°, bis ein Tropfen der Lösung nach dem Neutralisiren durch Natronlauge mit einem Tropfen essigsaurem Phenylhydrazin im Laufe von 15 Minuten Krystalle des Hydrazons abscheidet. Dann wird die ganze Flüssigkeit mit krystallisirter Soda neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, die Kohlensäure weggekocht und die erkaltete Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Hydrazons und ist nach einer Stunde beendet. War die Oxydation richtig geleitet, so beträgt die Ausbeute an Hydrazon 20 pCt. des angewandten Mannits. Die Reaction ist so sicher, dass man die Probe mit 0.1 g ausführen kann.

Der Versuch wurde mit zwei Präparaten von i. Mannit ausgeführt, von welchen das eine aus i. Mannonsäure, das zweite synthetisch aus Glycerin gewonnen war. Das Resultat war in beiden Fällen das gleiche. Das Hydrazon, unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften des i. Mannosephenylhydrazons. Das letztere kann mit Salzsäure leicht gespalten werden, gerade so wie es früher bei dem Hydrazon der d. Mannose beschrieben wurde. Man erhält so die i. Mannose, welche auf folgende Weise in i. Mannonsäure übergeführt wird.

1 Theil des Zuckers wird in 5 Theilen Wasser gelöst und mit 2 Theilen Brom versetzt, welches nach 3tägigem Stehen zum grössten Theile verbraucht ist. Nach dem Wegkochen des unveränderten Broms wird der Bromwasserstoff durch Silberoxyd entfernt und das gelöste Silber durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Die Flüssigkeit enthält jetzt eine grosse Menge i. Mannonsäure, welche am

raschesten als Phenylhydrazid isolirt wird. Man neutralisirt mit Natronlauge, concentrirt die Flüssigkeit und versetzt mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin. War die Oxydation richtig geleitet, so darf in der Kälte kein Niederschlag von Mannosephenylhydrazon erfolgen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt dagegen nach etwa ½ Stunde die Krystallisation des Hydrazids. Aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, zeigt dasselbe alle Eigenschaften des oben beschriebenen i. Mannonsäurephenylhydrazids. Durch Spaltung mit Barytwasser wird daraus reine i. Mannonsäure gewonnen.

Für die Ausführung des letzteren Versuches reichte allerdings das synthetische Material nicht mehr aus. Er wurde mit i. Mannose, welche aus der Säure erhalten war, angestellt. Da aber die directe Synthese bis zur i. Mannose geführt hat, so kann derselbe als eine Fortsetzung des synthetischen Verfahrens gelten.

Da ferner die i. Mannonsäure, wie früher beschrieben ist, in d. Mannonsäure und Arabinosecarbonsäure gespalten werden kann und aus den letzteren durch Reduction die zugehörigen Zucker und Alkohole gewonnen werden, so ist damit die Synthese aller Körper der Mannitreihe mit Ausnahme des Traubenzuckers und seiner Derivate realisirt.

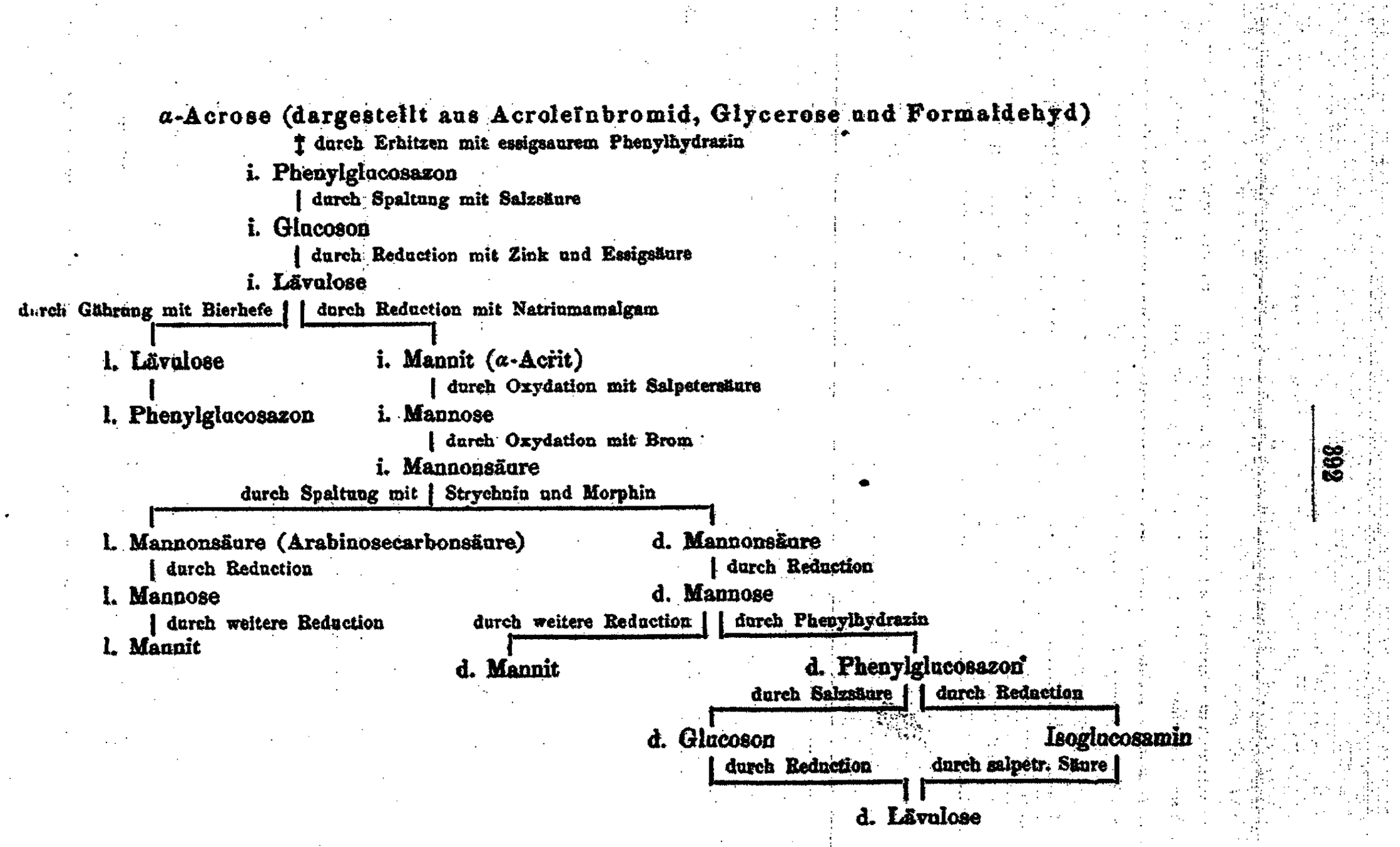
(Siehe Tabelle auf Seite 392)

Die umstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über den Gang der Synthese. Ich habe mich vergebens bemüht, denselben durch die directe Ueberführung des i. Glucosons in i. Mannonsäure abzukürzen. Man hätte erwarten sollen, dass diese Verwandlung des Osons, welches die Gruppe —CO—CHO enthält, gerade so wie beim Glyoxal und seinen Derivaten durch Alkalien herbeigeführt wurde. Aber der Vorgang ist hier ein anderer. Aus dem Oson entsteht allerdings unter dem Einfluss von Natronlauge, Kalk- oder Barythydrat oder Cyankalium in verdünnter Lösung eine Säure. Aber die letztere reducirt sehr stark die Fehling'sche Lösung und konnte bisher nicht in Mannonsäure übergeführt werden.

Von der d. Mannonsäure bis zur Gluconsäure und dem Traubenzucker scheint nur ein kleiner Weg zu sein; denn die nahen Beziehungen des Traubenzuckers zur Mannose sind durch frühere Untersuchungen klar bewiesen [1]). Ich bin mit den betreffenden Versuchen bereits beschäftigt; sie werden aber erheblich verzögert durch die Schwierigkeit, Gluconsäure neben Mannonsäure zu erkennen und ich bitte deshalb, mir noch einige Zeit für die Ausführung der Synthese des Traubenzuckers zu lassen.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 375.


α-Acrose (dargestellt aus Acroleïnbromid, Glycerose und Formaldehyd)
‡ durch Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin
i. Phenylglucosazon
durch Spaltung mit Salzsäure
i. Glucoson
durch Reduction mit Zink und Essigsäure
i. Lävulose
durch Gährung mit Bierhefe
durch Reduction mit Natriumamalgam
l. Lävulose
i. Mannit (α-Acrit)
durch Oxydation mit Salpetersäure
l. Phenylglucosazon
i. Mannose
durch Oxydation mit Brom
i. Mannonsäure
durch Spaltung mit Strychnin und Morphin
l. Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure)
d. Mannonsäure
durch Reduction
durch Reduction
l. Mannose
d. Mannose
durch weitere Reduction
durch Phenylhydrazin
l. Mannit
d. Mannit
d. Phenylglucosazon
durch Salzsäure
durch Reduction
d. Glucoson
Isoglucosamin
durch Reduction
durch salpetr. Säure
d. Lävulose
393

Aufsuchung der neuen Zuckerarten im Pflanzenreiche.

Die Fähigkeit des lebenden Organismus, optisch active Substanzen zu bereiten, welche niemals durch die chemische Synthese direct erhalten werden, ist eine so merkwürdige Thatsache, dass die Auffindung ihrer Ursache gewiss ein reizvolles Problem der physiologischen Forschung bildet. Vielleicht ist die Lösung dieser Frage identisch mit der Aufklärung des Assimilationsprocesses der Pflanzen, d. h. der Bereitung der Kohlenhydrate in den grünen Blättern; denn wenn die Ansicht der Pflanzenphysiologen richtig ist, dass die letzteren das alleinige kohlenstoffhaltige Baumaterial für die übrigen chemischen Verbindungen der lebenden Welt bilden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch die optische Activität der Eiweisskörper und der daraus hervorgehenden Zertrümmerungsproducte durch dieselben activen Atomgruppen, welche in der Dextrose und ihren Verwandten enthalten sind, hervorgerufen wird. Das chemische Studium der Zuckerarten dürfte also in dieser Beziehung für die anderen physiologisch wichtigen Körper grundlegend sein.

Von dem Gesichtspunkte aus erscheint es zunächst schon recht interessant zu wissen, ob die Pflanze ausser dem Trauben- und Fruchtzucker auch die Zuckerarten der l. Mannit- und i. Mannitreihe bezw. deren complicirtere Anhydride bereitet. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung spricht jedenfalls die Thatsache, dass die Arabinose der l. Mannitreihe angehört. Die letztere findet sich nun allerdings in Materialien (Gummi arabicum, Kirschgummi), welche nur Auswurfsstoffe des Pflanzenkörpers zu sein scheinen; aber es ist doch ebenso gut möglich, dass andere Zuckerarten derselben Reihe gefunden werden, welche als Reservestoffe für den pflanzlichen Organismus wieder zur Verwerthung kommen.

Jedenfalls ist es in Zukunft nothwendig, die für die Diagnose der Zuckerarten so wichtig gewordenen Osazone und Hydrazone nicht allein durch die Analyse, den Schmelzpunkt, die Löslichkeit und die Krystallform, sondern namentlich auch durch die optische Untersuchung zu prüfen. Ich habe das in zwei Fällen gethan, wo mir das Material gerade zur Verfügung stand, für die Mannose aus Salepknollen und das Glucosamin. Die erstere liefert nach Tollens und Gans ein schwerlösliches Phenylhydrazon [1]). Dasselbe dreht in salzsaurer Lösung nach links, ist also ein Derivat der d. Mannose. Das Glucosamin giebt ferner nach Tiemann Phenylglucosazon [2]). Das letztere dreht, nach meiner Beobachtung, in Eisessig links, gehört mithin ebenfalls zur Reihe des d. Mannits.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2150.

[2]) Diese Berichte XIX, 50.

Da es aber für den Einzelnen nicht möglich ist, das grosse Gebiet der Kohlenhydrate abzusuchen, so richte ich an alle Fachgenossen, welche mit pflanzenchemischen Studien beschäftigt sind, die Bitte, die ihnen vorkommenden Zuckerarten durch die optische Untersuchung der Hydrazone oder Osazone nach der beschriebenen Methode zu prüfen. Ich erkläre mich ferner bereit, diese Untersuchung selbst auszuführen, wenn mir kleine Mengen des Präparates anvertraut werden.

Durch solche gemeinsame Arbeit dürfte bald das Material für die Lösung der oben berührten Frage zusammengetragen und vielleicht der Schlüssel für die Aufklärung des Assimilationsprocesses gefunden werden. Es scheint mir wohl möglich zu sein, dass die Pflanze zunächst gerade so wie die chemische Synthese die Zuckerarten der inactiven Reihe bereitet, dass sie dann die letzteren spaltet und die Glieder der d. Mannitreihe als Traubenzucker, Fruchtzucker, Mannose zur Bereitung von Stärke und anderen Kohlenhydraten benutzt, während die optisch entgegengesetzten Isomeren für andere uns noch unbekannte Zwecke dienen. Ich habe selbst die Absicht, von diesem Gesichtspunkte aus den Assimilationsprocess im kommenden Frühjahr an der lebenden Pflanze zu untersuchen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem Assistenten Hrn. Dr. Joseph Hirschberger für die ausserordentlich werthvolle Hülfe, die er mir bei dieser langwierigen und mühsamen Arbeit leistete, besten Dank zu sagen.

Nachschrift. Inzwischen ist es mir gelungen, die Gluconsäure durch Erhitzen mit Chinolin auf 170° theilweise in d. Mannonsäure umzuwandeln. Umgekehrt liefert die letztere unter denselben Bedingungen kleine Mengen einer Säure, welche der Gluconsäure sehr ähnlich ist. Ich hoffe, darüber bald Näheres mittheilen zu können.

---

56. Robert Demuth und Victor Meyer: Ueber die Einwirkung von Sauerstoff auf Zinkäthyl.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Im Laufe seiner klassischen Arbeiten [1]) über das Zinkäthyl studirte Frankland auch die Einwirkung des Sauerstoffs auf eine verdünnte Lösung desselben und gab an, dabei Zinkäthylat, $Zn<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$, bekommen zu haben. Hiernach würden also zwei Atome Sauerstoff sich

[1]) Ann. Chem. Pharm. 95, 46.

zwischen Zink und Kohlenstoff einschieben. Frankland erhielt das Zinkäthylat zwar nicht rein, doch ergaben ihm die Analysen des so gewonnenen weissen Pulvers Zahlen, welche ihn zu dem Schlusse veranlassten, dass ein Gemenge von Zinkäthylat, Zinkoxyd und essigsaurem Zink vorliege.

Die Entstehung von Zinkäthylat bei dieser Reaction haben wir immer für höchst merkwürdig gehalten, denn es gilt in der organischen Chemie als Regel, dass bei Oxydationen der Sauerstoff sich nicht zwischen zwei miteinander verbundene Atome einschiebt. Beruht doch auf dieser Annahme der Schluss, dass in den Sulfosäuren der Schwefel mit dem Kohlenstoff direct verbunden ist, da dieselben aus den Mercaptanen durch Oxydation entstehen, ebenso wie sie durch Reduction wieder in diese übergehen. Vermöchte der Sauerstoff sich zwischen Kohlenstoff und Schwefel einzuschieben, so könnte den Sulfosäuren allenfalls auch die Formel $R-O-SO_2H$ zugeschrieben werden. Aber auch zwischen Schwefel und Wasserstoff schiebt sich bei dieser Oxydation der Sauerstoff nicht ein, wie es nach der Formel den Anschein haben könnte, denn der erste Oxydationsvorgang ist die Umwandlung der Mercaptane in Disulfide

$$\begin{matrix} R-S \\ | \\ R-S \end{matrix},$$

welche dann weiter in normaler Weise zu Sulfosäuren oxydirt werden.

Eine Ausnahme von der genannten Regel scheint die Hydroxylirung durch directe Oxydation zu bilden, vor allem also die Umwandlung der Aldehyde in Säuren. Allein diese Ausnahme halten wir nur für eine nicht wirkliche. Wir zweifeln nicht, dass dieselbe immer unter Mitwirkung von Wasser vor sich geht; z. B. beim Acetaldehyd nach der Gleichung:

$$CH_3CO\left|\begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}\right. + O\left|\begin{matrix} \\ \\ OH \end{matrix}\right. = H_2O + CH_3COOH.$$

Danach würde hier ein ganz normaler Oxydationsvorgang, nicht ein Einschieben von Sauerstoff zwischen Kohlen- und Wasserstoff vorliegen. Bei Oxydationen auf nassem Wege ist diese Annahme ohne Weiteres zulässig. Allein auch die Thatsache, dass trockener Sauerstoff die Aldehyde oxydirt, steht mit unserer Annahme nicht im Widerspruch, denn nach der genannten Gleichung wird das an der Reaction betheiligte Wassermolekül in derselben wieder erzeugt, und es genügt daher ein einziges Molekül Wasser, um beliebig viele Moleküle Aldehyd durch Sauerstoff oxydirbar zu machen. Absolute Fernhaltung

aller Feuchtigkeit vom Sauerstoff und Aldehyd ist aber eine Unmöglichkeit.

Nach diesen Erwägungen schien es uns wünschenswerth, die Annahme Frankland's [1]), dass das von ihm erhaltene Product Zinkäthylat enthalte, einer neuen Prüfung zu unterziehen. Bei Weitem wahrscheinlicher schien uns die Auffassung, dass die von ihm erhaltene Verbindung dadurch entstehe, dass die doppelte Bindung des Sauerstoffmoleküls durch Addition von Zinkäthyl gelöst und in eine einfache verwandelt werde:

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} + Zn\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} O-Zn-C_2H_5 \\ | \\ O-C_2H_5 \end{matrix}$$

Ein solcher Körper würde dem Zinkäthyl isomer sein, aber ganz andere Eigenschaften haben müssen, als sie von diesem zu erwarten sind.

Wir bereiteten die Substanz durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in Zinkäthyl, welches mit dem sechs- bis achtfachen Volumen Ligroïn verdünnt war. Das auf diese Weise erhaltene schöne weisse Pulver wurde abfiltrirt und mit trockenem Ligroïn, dann mit Aether gewaschen. Zunächst überzeugten wir uns, dass die Annahme Frankland's, dem Pulver sei essigsaures Zink beigemengt, für das von uns untersuchte Product nicht zutrifft. (Uebrigens sucht Frankland die Bildung der Essigsäure auf Mitwirkung des zur Verdünnung benutzten Aethyläthers zurückzuführen, während wir, wie angeführt, mit Ligroïn arbeiteten.) Unser Product zeigt keine einzige Reaction der Essigsäure, giebt auch an kaltes Wasser nichts ab, während Zinkacetat in Wasser leicht löslich ist. In dem Oxydationsproducte lassen sich erhebliche Mengen von Zinkoxyd und kohlensaurem Zink neben einer organischen Zinkverbindung nachweisen. Eine Reindarstellung derselben ist ausgeschlossen, da alle drei Körper in Wasser und anderen Lösungsmitteln unlöslich sind. Auch sind die relativen Mengen derselben nicht constant, weshalb wir bei den Analysen von Producten verschiedener Darstellungen durchaus schwankende Werthe erhielten.

Zinkbestimmungen:

1) 0.2412 g Oxydationsproduct gaben 0.1390 g Zinkoxyd.
2) 0.2760 g Oxydationsproduct gaben 0.1738 g Zinkoxyd.
3) 0.2654 g Oxydationsproduct gaben 0.1390 g Zinkoxyd.
4) 0.1892 g Oxydationsproduct gaben 0.1212 g Zinkoxyd.
5) 0.2280 g Oxydationsproduct gaben 0.1156 g Zinkoxyd.
6) 0.2420 g Oxydationsproduct gaben 0.1328 g Zinkoxyd.
7) 0.2788 g Oxydationsproduct gaben 0.1532 g Zinkoxyd.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 95, 46.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1) 0.1556 g Oxydationsproduct lieferten 0.0436 g Kohlensäure und 0.0406 g Wasser.

2) 0.2510 g gaben 0.0940 g Kohlensäure und 0.0732 g Wasser.

3) 0.6222 g lieferten 0.3668 g Kohlensäure und 0.2286 g Wasser.

Bei den verschiedenen Präparaten wurden so nachfolgende procentische Werthe gefunden:

Zink: 46.24; 50.54; 42.21; 51.41; 40.69; 44.03; 44.09 pCt.

Kohlenstoff: 7.64; 10.21; 16.08 pCt.

Wasserstoff: 2.89; 3.24; 4.08 pCt.

Das Pulver wird beim Erhitzen, wie schon Frankland beschreibt, unter gewaltsamer Gasentwicklung und Umherschleudern weisser, flockiger Massen zersetzt. Unter Umständen kann es sogar mit heftigem Knall explodiren — so namentlich beim raschen Erhitzen etwas grösserer Mengen unter vermindertem Drucke.

Derartige Eigenschaften sind von einem Körper der Formel $Zn<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$, welcher doch ein analoges Verhalten, wie Natriumäthylat, $NaOC_2H_5$, zeigen sollte, nicht zu erwarten; doch überraschen dieselben nicht, wenn der Körper, wie unsere Formel es ausdrückt, die Gruppe $\begin{matrix}O-\\|\\O-\end{matrix}$ enthält, welche ja bei den Hyperoxyden der Säureradicale ein hohes Maass von Explosivität verursacht, bei dem Wasserstoffhyperoxyd und Ozon mindestens leichte Zersetzlichkeit zur Folge hat. Dass nicht eine Verbindung $Zn<^{C_2H_5}_{OC_2H_5}$ vorliegt, wie sie Butlerow[1]) in der Methyl-, Lissenko[2]) in der Aethylreihe angenommen haben, folgt aus dem Umstande, dass bei der Zersetzung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure kein brennbares Gas (Aethan) entsteht. Für obige Hyperoxydformel spricht ferner der Umstand, dass, wie wir gefunden haben, das weisse Pulver aus angesäuerter Jodkaliumlösung bei Luftabschluss reichliche Mengen von Jod ausscheidet, was bei der Auffassung desselben als Zinkäthylat völlig unverständlich wäre; unsere Annahme hatte uns indessen dieses Verhalten zum Voraus erwarten lassen. Die ausgeschiedene Jodmenge ist bei Präparaten verschiedener Darstellung, je nachdem dieselben mehr oder weniger der organischen Verbindung neben Zink-Oxyd und -Carbonat enthalten, eine wechselnde. Wir fanden z. B., dass

---

[1]) Jahresber. 1864, 467.

[2]) Jahresber. 1864, 470.

1) 0.1218 g des Oxydationsproductes aus einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumlösung [bei Luftabschluss] 0.0589 g Jod,

2) 0.1122 g Substanz 0.0553 g Jod ausschieden. (Die Jodmenge wurde durch Titriren bestimmt; Parallelversuche mit Proben der nämlichen angesäuerten Jodkaliumlösung ohne Zusatz der Substanz ergaben kein Jod.)

Hiernach wurden von 100 Gewichtstheilen des obigen Körpers im einen Falle 48.36 und im anderen 49.29 Theile Jod in Freiheit gesetzt.

Noch müssen wir bemerken, dass das weisse Pulver bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Alkohol liefert, welchen wir völlig rein isoliren konnten, während Aethan, dessen Entstehen neben Sauerstoff nach unserer Formel möglich erschien, nicht auftrat. Demnach verläuft die Reaction wohl nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{array}{|l|}\hline O-Zn \\ | \\ \hline O-C_2H_5 \\ \hline\end{array}\right| \left.\begin{array}{|ll|}\hline C_2H_5 & O-H \\ & + \\ & H \\ \hline\end{array}\right| = ZnO + 2C_2H_5OH.$$

Hier sei noch angeführt, dass Zinkäthylat auch auf andere Weise nicht erhalten wird. Nach den Angaben von Butlerow und Lissenko[1]) ist die Entstehung desselben angenommen worden bei der Zersetzung von Zinkäthyl mit absolutem Alkohol. Auf diese Weise erhielten wir ein weisses Pulver, welches von dem vorher beschriebenen in jeder Hinsicht verschieden ist, beim Erhitzen z. B. nicht verpufft, sondern sich langsam und ruhig zersetzt. Diese Substanz ist indessen ebenfalls kein Zinkäthylat, denn beim Destilliren mit Wasser bezw. verdünnter Schwefelsäure liefert sie keine Spur von Alkohol. Welches ihre chemische Natur ist, haben wir nicht zu ermitteln versucht.

Hiernach ist ein Zinkäthylat zur Zeit nicht bekannt. Falls dasselbe überhaupt existenzfähig ist, könnte es vielleicht durch Einwirkung von wasserfreiem Chlorzink auf Natriumäthylat erhalten werden.

---

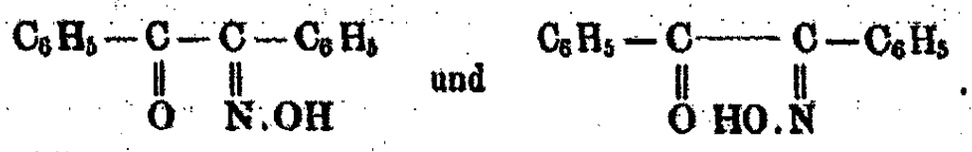
[1]) loc. cit.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORS 1

57. K. Auwers: Ueber das Oxim des *p*-Tolylphenylketons.

(Eingegangen am 14. Februar.)

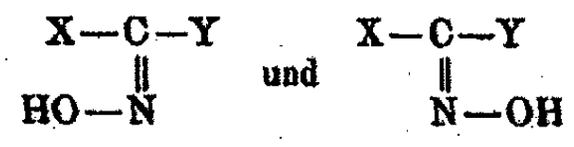
Die jüngst veröffentlichte Theorie von Hantzsch und Werner [1]) erklärt die Verschiedenheit der isomeren Oxime des Benzils und Benzaldehyds in durchaus anderer Weise als dies von Seiten V. Meyer's und Beckmann's geschehen ist; speciell für die Benzilmonoxime sucht sie den Grund der Isomerie lediglich in der unsymmetrischen Structur dieser Substanzen, wie es folgende Formeln ausdrücken:



Wenn diese Auffassung richtig ist, so sollten nicht nur Benzilderivate, sondern auch die Oxime gewisser Monoketone stereochemischer Isomerie fähig sein.

Ein Keton von der Form X—CO—X kann sowohl nach V. Meyer wie nach Hantzsch-Werner nur ein Oxim bilden. Dem entspricht vollkommen die Thatsache, dass, wie früher mitgetheilte [2]) Versuche gezeigt haben, es auf keine Weise gelingt, ein zweites Oxim des Benzophenons, $C_6H_5 . CO . C_6H_5$, darzustellen.

Anders liegt die Sache bei Ketonen des allgemeinen Typus X—CO—Y. Im Sinne der V. Meyer'schen Auffassung sollen auch solche Körper nicht im Stande sein, stereochemisch isomere Oxime zu liefern [3]). Im Gegensatz dazu sieht die Hantzsch-Werner'sche Theorie auch bei diesen Ketonen zwei räumlich verschiedene Oxime voraus, welchen die Formeln



entsprechen.

Gelänge es mithin, zwei structurgleiche stereochemisch isomere Monoxime eines unsymmetrischen Monoketons darzustellen, so würde dadurch die Theorie von Hantzsch und Werner eine kräftige Stütze erfahren, während das Ausbleiben derartiger Isomerien zu Gunsten der V. Meyer'schen Hypothese sprechen würde.

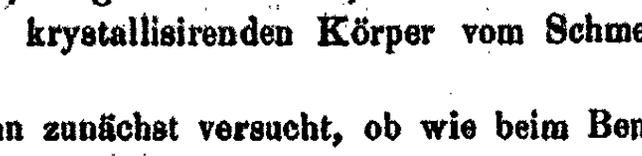
---

[1]) Diese Berichte XXIII, 11.

[2]) Diese Berichte XXII, 549.

[3]) Für den Fall, dass X oder Y eine monosubstituirte Phenylgruppe darstellt, gilt dieser Satz mit Sicherheit nur für Paraderivate, da bei Ortho- und Metaderivaten räumliche Isomerien wenigstens nicht undenkbar sind, die jedoch anderer Natur sein würden als die hier in Frage stehenden.

Bemerkt sei dabei, dass die von H. Goldschmidt[1]) ausgesprochene, von Hantzsch und Werner adoptirte Ansicht, die Verschiedenheit der beiden Benzaldoxime, beruhe nicht auf Structurverschiedenheit, sondern auf räumlicher Isomerie im Sinne der Formeln



nach den früheren, wie nach den neuesten Untersuchungen sowohl Beckmann's[2]), als auch M. Dittrich's[2]) keineswegs einwandsfrei erscheint. Damit kommt aber das einzige auf die Oxime bezügliche Beispiel, welches ausserhalb der Benzilreihe die Hantzsch-Werner'sche Theorie stützen würde, in Wegfall. Die, übrigens noch niemals näher untersuchte, Isomerie der von Hantzsch und Werner citirten Oximidoätherbernsteinsäure ist wohl jedenfalls auf dieselbe Ursache zurückzuführen wie die der Benzilmonoxime.

Im Folgenden mögen einige Versuchsreihen über die Oximirung eines unsymmetrischen Monoketons, des *p*-Tolylphenylketons, $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CH_3$, mitgetheilt werden. Da das eigenartige Verhalten des gewonnenen Oxims zunächst das Vorliegen von Isomerien nicht auszuschliessen schien, und nur durch eine ziemlich langwierige Untersuchung das Gegentheil festgestellt werden konnte, erscheint es geboten, etwas ausführlicher auf die Einzelheiten der Versuche einzugehen.

p-Tolylphenylketoxim.

Das Oxim des *p*-Tolylphenylketons ist zuerst von Beckmann und Wegerhoff[3]) dargestellt worden, welche es als einen in langen, farblosen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 140° beschreiben.

Es wurde nun zunächst versucht, ob wie beim Benzil Hydroxylamin unter wechselnden Bedingungen das Keton in verschiedene Oxime überführt. Zu diesem Zweck wurden folgende 4 Versuche angestellt, welche den zur Gewinnung isomerer Benziloxime führenden nachgebildet sind:

1. Gleiche Gewichtsmengen von Keton[4]) und salzsaurem Hydroxylamin wurden in wässerig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3101, 3112.

[2]) Privatmittheilungen an Hrn. Prof. V. Meyer.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 252, 11.

[4]) Für die Versuche diente zum Theil ein besonders schönes Präparat des *p*-Tolylphenylketons, welches Hr. Prof. V. Meyer der Güte des Hrn. Prof. Merz in Zürich verdankt; der grössere Theil des Ausgangsmaterials war aus der Th. Schuchardt'schen Fabrik gleichfalls in sehr reinem Zustande (Schmp. 59—60°) bezogen worden.

stehen gelassen. Die Umsetzung war in diesem Falle erst nach einigen Tagen vollendet.

2. Derselbe Versuch wurde auf dem Wasserbade angestellt. Nach mehrstündiger Digestion liess sich kein unverändertes Keton mehr nachweisen.

3. 1 Th. Keton, 1 Th. salzsaures Hydroxylamin und 1.7 Th. Aetznatron blieben in wässerig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen. Die Umwandlung hatte sich während dieser Zeit vollständig vollzogen.

4. Der gleiche Versuch wurde auf dem Wasserbade wiederholt. Die Reaction war nach wenigen Minuten vollendet.

Bei dem ersten Versuche hatte sich das Oxim allmählich in hübschen Krystallen ausgeschieden, welche filtrirt wurden und direct zur Untersuchung gelangten. In den anderen Fällen wurden die Reactionsflüssigkeiten in überschüssiges wässeriges Alkali gegossen, und aus den filtrirten Lösungen das Oxim durch Salzsäure niedergeschlagen.

Die auf diese Weise erhaltenen vier Rohproducte verhielten sich völlig gleich. Alle waren leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn, machten unter dem Mikroskop betrachtet einen durchaus einheitlichen Eindruck und zeigten das gleiche, unregelmässige Verhalten beim Schmelzen. Bei dem ersten Erhitzen begannen nämlich die Proben bereits gegen 120° zu sintern, waren jedoch erst bei etwa 135° vollständig geschmolzen. Wurden darauf die wieder erstarrten Massen abermals erhitzt, so schmolzen sie sämmtlich glatt bei 130—132°. Einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Alkohol rief keine wesentliche Aenderung hervor, denn sowohl die zuerst ausgeschiedenen Krystalle, wie die aus den Mutterlaugen durch Wasser ausgefällten Producte zeigten beim Schmelzen dieselben Erscheinungen.

Das Ergebniss dieser Versuche konnte somit zunächst zweifelhaft erscheinen. Die Thatsache, dass bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf das Keton unter den wechselndsten Bedingungen stets das nämliche Product entsteht, sprach, zumal im Hinblick auf das entgegengesetzte Verhalten des Benzils, für die Existenz nur eines Oxims; die Beschaffenheit der erhaltenen Substanz liess dagegen die Annahme möglich erscheinen, dass in allen Fällen ein Gemisch isomerer Verbindungen entstanden sei.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden grössere Mengen des Oxims nach dem Verfahren 4. dargestellt, und das erhaltene Product, welches in jeder Beziehung den früher erhaltenen kleinen Proben glich, einer systematischen fractionirten Krystallisation unterworfen. Hierbei stellte es sich heraus, dass durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus warmem Alkohol der Schmelzpunkt des Oxims allmählich noch

beträchtlich über den von Beckmann und Wegerhoff angegebenen Schmelzpunkt, 140°, erhöht werden kann, nämlich bis auf 153° bis 154°. Bei dieser Temperatur wurde der Schmelzpunkt constant, und die betreffenden Präparate schmolzen glatt ohne merkliche vorhergehende Erweichung.

Man könnte denken, dass durch das häufige Erhitzen mit Alkohol allmählich eine Umwandlung des Oxims erfolgt. Indessen bleibt die Krystallform des Körpers, schräg abgeschnittene Nadeln, ungeändert, nur dass die einzelnen Individuen derber ausgebildet sind. Auch wurde dasselbe Resultat erzielt, als die Substanz mehrfach aus nur gelinde erwärmtem Benzol umkrystallisirt wurde, und ebenso konnte die erwähnte Steigerung des Schmelzpunktes durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn bewirkt werden.

Aus den letzten Mutterlaugen liessen sich gleichgültig welches der drei Lösungsmittel angewandt wurde, Producte gewinnen, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 120 und 130° lag. Alle Bemühungen, aus denselben eine Substanz von einheitlichem Schmelzpunkt, also ein isomeres, niedriger schmelzendes Oxim, zu isoliren, waren vergeblich. Auch unterschieden sich diese Producte ihrem Aussehen und sonstigen Verhalten nach in keiner Weise von den höher schmelzenden Krystallen, wie überhaupt in den verschiedenen Fractionen unter dem Mikroskop niemals abweichende Krystallformen, sondern lediglich Unterschiede in der Stärke der Ausbildung beobachtet werden konnten.

Die Ursache dieser niedrigen Schmelzpunkte ist wohl in der geringen Beständigkeit des *p*-Tolylphenylketoxims zu suchen. Das Oxim zersetzt sich nämlich, wie bereits Beckmann und Wegerhoff (a. a. O.) beobachtet haben, schon beim Liegen an der Luft allmählich unter Rückbildung des *p*-Tolylphenylketons. Vermuthlich wird auch bei häufigem Umkrystallisiren ein Theil des Oxims diese Spaltung erleiden; die aus den letzten Mutterlaugen gewonnenen Krystalle sind daher durch Spuren des Ketons verunreinigt und schmelzen deshalb niedriger.

Bezüglich der Eigenschaften des *p*-Tolylphenylketoxims sei noch erwähnt, dass dasselbe nur sehr schwach saueren Natur besitzt und daher nur in einem grossen Ueberschuss starken wässerigen Alkalis dauernd in Lösung bleibt. Verdünnt man eine alkalische Lösung des Oxims mit Wasser, so scheidet sich das freie Oxim aus, ja, dasselbe lässt sich aus heisser Lauge bequem umkrystallisiren. Das gleiche Verhalten zeigen das Oxim des Desoxybenzoïns, des *p*-Brombenzophenons und wahrscheinlich noch eine ganze Reihe anderer Monoxime[1]). Bei den stärker sauren Monoximen der Diketone treten dagegen, soweit bekannt, diese Erscheinungen nicht auf.

---

[1]) Vgl. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 332.

Acetylester des *p*-Tolylphenylketoxims.

Den entscheidenden Beweis dafür, dass jene, aus den Mutterlaugen gewonnenen, unscharf schmelzenden Producte, abgesehen von der erwähnten kleinen Beimengung, identisch sind mit den Krystallen von höherem Schmelzpunkt, liefert das Verhalten derselben gegen Essigsäureanhydrid. Uebergiesst man nämlich irgend ein Präparat des Ketons von beliebigem Schmelzpunkt mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid, so löst sich dasselbe unter schwacher Erwärmung auf, und nach einiger Zeit scheiden sich derbe, glänzende Prismen aus, welche den Acetylester des Oxims darstellen.

0.1470g Substanz gaben 7.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gefunden
N	5.53	5.85 pCt.

Aus Oximproben verschiedenster Reinheit wurde stets der gleiche Acetylester gewonnen, welcher in allen Fällen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant und scharf bei 123—124° schmolz. Dass hierbei etwa eine Umlagerung des Oxims stattfindet, ist nicht anzunehmen, da sogar das so ausserordentlich labile γ-Benzildioxim sich ohne Schwierigkeit in die zugehörigen Säureester überführen lässt.

Verseift man den Ester bei gewöhnlicher Temperatur mit wässerigem Alkali, so erhält man das Oxim zurück und zwar im Zustande grosser Reinheit, denn zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um den Schmelzpunkt 153—154° herzustellen.

Die Einwirkung umlagernder Agentien auf das *p*-Tolylphenylketoxim ist schon von Beckmann und Wegerhoff (a. a. O.) studirt worden, welche gezeigt haben, dass dabei kein isomeres Oxim, sondern *p*-Toluylsäureanilid entsteht.

Es blieb daher nur übrig, zu versuchen, ob vielleicht durch Alkohol bei höherer Temperatur das Oxim in eine isomere Oximidoverbindung umgelagert werde, indessen ist der Versuch, wie zu erwarten war, negativ verlaufen.

Gleich dem Benzophenon vermag mithin auch das *p*-Tolylphenylketon unter mannigfach abgeänderten Bedingungen nur ein Oxim zu bilden. Dieses Ergebniss entspricht völlig den Voraussetzungen der V. Meyer'schen Theorie; indessen können natürlich negative Resultate auch die gegentheilige Ansicht nicht in entscheidender Weise widerlegen. Weiteres thatsächliches Material muss durch fortgesetzte Untersuchungen in möglichst weitem Umfange herbeigeschafft werden, um eine endgültige Entscheidung zu gestatten. Im hiesigen Laboratorium werden deshalb z. Z. unsymmetrische, substituirte Benzophenone mit möglichst verschiedenartigen Gruppen (Mononitro-, Monobrombenzophenon etc.) systematisch auf ihre Fähigkeit, isomere Oxime zu bilden, geprüft.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

58. Martin Freund und Albert Rosenberg: Zur Kenntniss des Hydrastins (VIII).

[Mittheilung aus der chemischen Abtheilung des pharmakologischen Instituts.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Bei den nahen Beziehungen, in welchen das Narcotin und das Hydrastin zu einander stehen, konnte man erwarten, dass auch die Jodalkyladditionsproducte der beiden Alkaloïde ein gleiches Verhalten zeigen und zu analogen Verbindungen führen würden. Nun ist Roser[1]) vor einiger Zeit, vom Narcotinmethyljodid, $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$, ausgehend, zu einer Base, dem Pseudonarceïn, gelangt, welches sich durch Umlagerung des Narcotinmethylhydroxydes bildet und die Formel $C_{23}H_{27}NO_8.3H_2O$ besitzt. Einige Vorversuche, welche im vergangenen Sommer angestellt wurden, um von dem Hydrastin ein entsprechendes Derivat zu erhalten, führten zu so abweichenden Resultaten, dass eine eingehende Untersuchung geboten erschien, zumal das verschiedene Verhalten der beiden Pflanzenbasen einen Augenblick Zweifel an der durch frühere Versuche[2]) verbürgten tertiären Natur des Hydrastins aufkommen liess.

Hydrastinmethyljodid, $C_{21}H_{21}NO_6.CH_3J$.

Ueber das Verhalten des Hydrastins gegen Jodmethyl liegt eine kurze Notiz von Freund und Will[3]) vor. Dieselben gelangten damals zu einem bei 208° schmelzenden Körper. Der Versuch ist jetzt in grösserem Maassstabe wiederholt und besonders darauf geachtet worden, ob bei der Reaction neben Hydrastinmethyljodid sich jodwasserstoffsaures Hydrastin bilde. — Digerirt man Hydrastin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl etwa eine Stunde auf dem Wasserbade und destillirt alsdann das nicht in Reaction getretene Alkyljodid ab, so löst sich der Rückstand in wenig kochendem Wasser klar auf. Die Lösung scheidet beim Erkalten einen dichten Brei schöner Nadeln ab, deren Schmelzpunkt wie damals bei 208° beobachtet wurde. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten nur ganz geringe Mengen einer Substanz, die sich als nicht ganz reines Jodmethylat erwies. Der erhaltene Körper, von dem früher nur eine Jodbestimmung ausgeführt worden war, ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 247, 167. Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass der in der letzten Mittheilung (diese Berichte XXII, 2337) beschriebene Versuch auf Anregung des Hrn. Roser ausgeführt worden ist. Die Note, welche dies damals zum Ausdruck bringen sollte, hat unabsichtlich eine unklare Fassung erhalten. Fr.

[2]) F. Wilhelm, Arch. d. Pharm. 1886, 342.

[3]) Diese Berichte XIX, 2799.

0.225 g Substanz gaben 0.4185 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{24}NO_6J$		Gefunden
C	50.28	50.72 pCt.
H	4.57	4.98 »

Bei der Digestion einer heissen wässerigen Lösung des Jodmethylates mit Chlorsilber entsteht die entsprechende Chlorverbindung, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Platinchlorid fällt aus der Lösung ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Doppelsalz.

0.2338 g des Platindoppelsalzes ergaben 0.0386 g Platin.

Ber. für $(C_{22}H_{24}NO_6Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	16.12	16.50 pCt.

Hydrastinmethylhydroxyd, $C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3OH . 1 H_2O$.

Fügt man zu der Lösung des Hydrastinmethylchlorids Kalilauge hinzu, so scheidet sich sofort eine zähflüssige, gelbe Masse ab, welche sich im Anfang zusammenballt, bei einigem Stehen aber erstarrt. Dieselbe wurde abfiltrirt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Man erhält so kleine, intensiv gelb gefärbte Nadeln einer Base vom Schmelzpunkt 156°, von welcher weiter unten die Rede sein wird. Dampft man das alkalische Filtrat stark ein, so sondern sich daraus nach einiger Zeit prachtvolle, weisse, stark glänzende Prismen ab; dieselben wurden durch Krystallisation aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt und schmolzen dann bei 242°. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0.2170 g ergaben 0.4861 g Kohlensäure und 0.1286 g Wasser.

II. 0.2366 g ergaben 0.5312 g Kohlensäure und 0.1319 g Wasser.

III. 0.8076 g verloren nach 5stündigem Trocknen bei 110—115° 0.0335 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{25}NO_7 . 1 H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
C	60.99	61.09	61.23	—	pCt.
H	6.23	6.58	6.19	—	»
H_2O	4.15	—	—	4.11	»

IV. 0.2295 g der krystallwasserfreien Substanz ergaben 0.5372 g Kohlensäure und 0.1351 g Wasser.

Ber. für $C_{21}H_{21}NO_6CH_3OH$		Gefunden
C	63.61	63.84 pCt.
H	6.02	6.54 »

Die neue Verbindung ist also aus dem Hydrastinmethylchlorid, $C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3Cl$ durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl entstanden und Hydrastinmethylhydroxyd zu benennen. Sie ist identisch mit dem Körper, welcher sich bei der Digestion der wässe-

rigen Lösung des Methyljodids mit feuchtem Silberoxyd bildet[1]) und dessen Schmelzpunkt damals bei 236—238° beobachtet wurde. In Salzsäure gelöst liefert die Verbindung mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das sich mit dem direct aus Hydrastinmethylchlorid gewonnenen als identisch erwies. Ebenso wird die salzsaure Lösung durch Zusatz von Jodkalium in das charakteristische Jodmethylat zurückverwandelt. Einer weiteren Vereinigung mit Jodmethyl ist der Körper, dessen wässrige Lösung neutral reagirt, nicht fähig. Als derselbe mit Methylalkohol und Jodmethyl einige Stunden auf 100° erhitzt wurde, fand sich als Reactionsproduct ausschliesslich Hydrastinmethyljodid vor, so dass sich die Einwirkung folgendermaassen vollzogen haben muss:

$$C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3OH + CH_3J = C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3J + CH_3OH.$$

Methylhydrastin, $C_{22}H_{23}NO_6$.

Die gelbe Verbindung, welche bei der Einwirkung von Alkali auf die Lösung des Hydrastinmethylchlorids in überwiegender Menge entsteht, ist eine starke Base. Dieselbe lässt sich auch direct aus dem Jodmethyl gewinnen, indem man die Lösung desselben in heissem Wasser vorsichtig mit Alkali versetzt, so lange noch eine Fällung entsteht.

In Wasser so gut wie unlöslich, löst sie sich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und verdünntem Alkohol, und wird aus letzterem am einfachsten krystallisirt erhalten. Sie schmilzt wie schon erwähnt bei 156°.

Die Analysen führten zur Formel $C_{22}H_{23}NO_6$.

I. 0.2329 g ergaben 0.5726 g Kohlensäure und 0.1329 g Wasser.
II. 0.2008 g ergaben 0.4924 g Kohlensäure und 0.1103 g Wasser.
III. 0.1914 g ergaben 0.4663 g Kohlensäure und 0.1090 g Wasser.

	Ber. für $C_{22}H_{23}NO_6$	Gefunden I.	II.	III.	
C	66.5	67.05	66.87	66.44	pCt.
H	5.8	6.34	6.10	6.32	»

Das Methylhydrastin giebt mit Fröhde's Reagens eine Farbreaction, welche in gleicher Weise auch die entsprechende Aethylverbindung, sowie die weiter unten erwähnten Hydrasteïne zeigen. Die Körper lösen sich in Fröhde's Reagens mit violetter Farbe, die aber sehr schnell in blau umschlägt. Beim Stehen geht die Lösung bald in grün über und wird später missfarbig, während der Rand sich blau färbt.

---

[1]) Freund und Will, diese Berichte XIX, 2799.

Die Salze der Base sind zum Theil schwer löslich und gelb gefärbt; nicht nur durch Alkalien, sondern auch durch Ammoniak und Natriumcarbonat wird aus ihnen die Base wieder abgeschieden.

Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{23}NO_6 . HCl$, wird durch Uebergiessen der Base mit concentrirter Salzsäure erhalten. Nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol ist es rein und schmilzt dann bei ca. 241° unter Zersetzung. Es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht. Eine einprocentige, wässerige Lösung erwies sich optisch inactiv.

0.1856 g Substanz gaben 0.4095 g Kohlensäure und 0.1012 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{23}NO_6 . HCl$		Gefunden
C	60.89	60.16 pCt.
H	5.53	6.05 »

Das Platindoppelsalz, erhalten durch Fällung der wässrigen Lösung des Chlorhydrats, ist in Wasser schwer löslich.

0.4292 g Substanz gaben 0.0679 g Platin.

Ber. für $(C_{22}H_{24}NO_6Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	16.12	15.93 pCt.

Das saure Sulfat, $C_{22}H_{23}NO_6H_2SO_4$, scheidet sich schön krystallisirt aus, wenn man die Base, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, kurze Zeit stehen lässt. Es ist schwerer löslich als das Chlorid; sein Schmelzpunkt liegt bei 250°.

0.5677 g Substanz gaben 0.2692 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{22}H_{23}NO_6 . H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	19.79	19.95 pCt.

Das Nitrat, $C_{22}H_{23}NO_6 . HNO_3$, ist in Wasser sehr schwer löslich.

Da Salpetersäure, selbst bei grosser Verdünnung auf die Base zersetzend einwirkt, wurde es durch Fällung einer Lösung des Chlorhydrats mit Salpeter bereitet. Es zersetzt sich bei 250°.

0.2868 g Substanz ergaben 0.6073 g Kohlensäure und 0.1461 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{23}NO_6 . HNO_3$		Gefunden
C	57.39	57.73 pCt.
H	5.22	5.68 »

Mit Zinnchlorür, Chlorzink und Quecksilberchlorid bildet das Chlorhydrat schwer lösliche Doppelsalze, welche nicht analysirt worden sind.

Es vollziehen sich also bei der Einwirkung von Alkali auf eine Lösung von Hydrastinmethylchlorid neben einander zwei Processe, welche durch folgende Gleichungen wiederzugeben sind:

I. $C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl + KOH = C_{21}H_{21}NO_6CH_3OH + KCl$

II. $C_{21}H_{21}NO_6CH_3Cl + KOH = C_{22}H_{23}NO_6 + KCl + H_2O.$

Einige Versuche, das Hydrastinmethylhydroxyd durch Erhitzen mit Säuren in Salze des Methylhydrastins zu verwandeln, führten zu keinem Ziel; dagegen entsteht die gelbe Base immer aus dem Methylhydroxyd in reichlicher Menge, wenn man dieses in irgend einer Säure löst und die Lösung mit Alkali übersättigt.

Methylhydrastinmethyljodid, $C_{22}H_{23}NO_6 . CH_3J$.

Das Methylhydrastin ist eine tertiäre Base; es verbindet sich mit grosser Leichtigkeit schon in der Kälte mit Jodmethyl, wenn man es in alkoholischer Lösung mit letzterem zusammenbringt. Es scheiden sich alsbald gelb gefärbte Nadeln ab, die in heissem Wasser leichter als in Alkohol löslich sind und sich bei 250° zersetzen.

Die Analyse ergab folgendes:

0.1579 g ergaben 0.2937 g Kohlensäure und 0.0758 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{23}NO_6 . CH_3J$		Gefunden
C	51.20	50.73 pCt.
H	4.82	5.29 »

Das Methylhydrastinmethyljodid ist gegen Alkalien sehr unbeständig; erwärmt man es mit wässeriger Kalilauge so tritt alsbald Lösung ein und es entweicht ein stark ammoniakalisch riechendes Gas, welches in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und in das Platindoppelsalz verwandelt wurde. Die erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel, dass jenes Gas Trimethylamin ist:

0.2052 g Substanz gaben 0.0758 g Substanz Platin.

Ber. für $[(CH_3)_3NHCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	36.81	36.98 pCt.

Die alkalische von Trimethylamin befreite Flüssigkeit, lässt beim Ansäuern einen weissen Körper fallen, dessen nähere Untersuchung der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Heim unternommen hat; dieser Körper ist, wie die von Hrn. stud. Heim ausgeführten Bestimmungen ergeben haben, stickstofffrei und besitzt, im Exsiccator getrocknet, die Formel $C_{20}H_{20}O_8$. Die Umsetzung ist demnach in folgender Weise vor sich gegangen:

$$C_{22}H_{23}NO_6CH_3J + KOH + H_2O = KJ + N(CH_3)_3 + C_{20}H_{20}O_8.$$

Methylhydrastëin, $C_{22}H_{27}NO_8 . 1H_2O$.

Bringt man eine wässrige Lösung von Hydrastinmethylchlorid in der Wärme mit einem Ueberschuss von Kalilauge zusammen, so löst sich der anfangs ausgefallene gelbe Niederschlag bald auf. Neutralisirt man die stark eingedampfte Flüssigkeit mit Essigsäure, so gewinnt man nach einigem Stehen Krystalle eines bei ca. 150° schmelzenden farblosen Körpers. Bequemer gelangt man zu dieser Verbindung, ausgehend von der gelben bei 156° schmelzenden Base. Uebergiesst

man dieselbe mit starker Kalilauge, so löst sich die Base beim Erwärmen klar auf. Durch vorsichtiges Neutralisiren der Lösung lässt sich jetzt die gelbe bei 156° schmelzende Base nicht wieder gewinnen. Kocht man die alkalische Lösung, so beginnt bald die Abscheidung eines Oeles.

Man giesst jetzt das Reactionsproduct in eine Schale und dampft so lange ein, bis die ölige Masse zähflüssig geworden ist. Dann entfernt man dieselbe mechanisch aus der Schale, löst in Wasser und neutralisirt mit Essigsäure. Sofort scheidet sich die neue Verbindung in schönen Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein sind und bei 150—151° schmelzen.

Die neue Verbindung, für welche wir den Namen »Methylhydrasteïn« in Vorschlag bringen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser sowie in Alkohol leichter löslich. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert. Bei längerem Erhitzen auf 105—110° erleidet sie Zersetzung. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0.1732 g Substanz gaben 0.3734 g Kohlensäure und 0.1044 g Wasser.
II. 0.2029 g Substanz gaben 0.4380 g Kohlensäure und 0.1181 g Wasser.
III. 0.5180 g Substanz verloren 0.0192 g Wasser
IV. 0.4636 g Substanz verloren 0.0175 g Wasser
} bei 100°.

	Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_8 . 1 H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	58.53	58.79	58.87	—	—	pCt.
H	6.42	6.69	6.47	—	—	»
H_2O	3.99	—	—	3.7	3.7	»

Von der bei 100° getrockneten Substanz lieferten:

I. 0.2313 g Substanz 0.5152 g Kohlensäure und 0.1346 g Wasser.
II. 0.2106 g Substanz 0.4658 g Kohlensäure und 0.1180 g Wasser.

	Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_8$	Gefunden I.	II.	
C	60.97	60.74	60.32	pCt.
H	6.23	6.47	6.22	»

Der Körper zeigt sowohl saure, als auch basische Eigenschaften. In Alkali löst er sich mit Leichtigkeit; Kohlensäure fällt ihn aus der alkalischen Lösung. Auch in Ammoniak löst er sich auf, kommt aber beim Verdunsten unverändert wieder heraus. In Soda ist er nicht löslich. — Mit den starken Säuren, wie z. B. der Salzsäure und Schwefelsäure, bildet er Salze; verdünnte Essigsäure lässt ihn unverändert. Der Farbreaction mit Fröhde's Reagens ist bereits gedacht worden. Mit Chlorwasser und Ammoniak wird der Körper rothbraun

gefärbt; mit Jod in Berührung gebracht, verändert er sich nicht. In fünfprocentiger salzsaurer Lösung erwies sich die Verbindung optisch inactiv.

Das Methylhydrasteïn zeigt also in vielfacher Beziehung ein Verhalten, welches an Roser's Pseudonarceïn erinnert. Letzteres hat wasserfrei die Formel $C_{23}H_{27}NO_8$, und, wenn sich beide Substanzen nur um »CH_2O« unterschieden, müsste dem Methylhydrasteïn die Zusammensetzung $C_{22}H_{25}NO_7$ zukommen. Versuche, durch Erhitzen auf über 100° noch Wasser auszutreiben, waren erfolglos. Es tritt wohl eine weitere Gewichtsabnahme ein, gleichzeitig zersetzt sich die Substanz aber derart, dass eine Analyse des Rückstandes aussichtslos erschien.

Das Methylhydrasteïn ist eine tertiäre Base. Es vereinigt sich schon in der Kälte mit Jodmethyl. Das Methylhydrasteïn lässt sich ferner mit Leichtigkeit in die gelbe, bei 156° schmelzende Base zurückverwandeln. Am besten gelingt dies, wenn man den Körper in concentrirter Bromwasserstoffsäure löst und die Lösung gelinde erhitzt. Es krystallisirt dann beim Erkalten ein intensiv gelb gefärbtes Salz, in welchem das bromwasserstoffsaure Methylhydrastin erkannt wurde. Durch Zersetzung des Bromhydrats wurde die bei 156° schmelzende, gelbe Base gewonnen.

Die Salze des Methylhydrasteïns sind farblos.

Das Chlorhydrat, $C_{22}H_{27}NO_8 . HCl . 1H_2O$, wird durch Lösen des Körpers in concentrirter Salzsäure gewonnen. Nach einigem Stehen erstarrt die Lösung zu einem Brei, der auf Thonplatten getrocknet und in wenig heissem Wasser gelöst, beim Erkalten derbe, kugelige Krystallaggregate lieferte. Schmelzpunkt 290°.

I. 0.2320 g Substanz gaben 0.4577 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser.
II. 0.1576 g Substanz gaben 0.3090 g Kohlensäure und 0.0799 g Wasser.
III. 0.6907 g Substanz verloren 0.0306 g Wasser bei 100°.

	Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_8 . HCl . 1H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C	54.1	53.8	53.5	— pCt.
H	6.1	6.08	6.63	— »
H_2O	3.7	—	—	4.4 »

Die in der Methylreihe gemachten Beobachtungen wiederholen sich in der Aethylreihe. — Das Hydrastinäthyljodid ist bereits früher von Wilhelm[1]) beschrieben worden; durch Behandlung der wässrigen Lösung mit feuchtem Silberoxyd hat derselbe daraus das Hydrastinäthylhydroxyd hergestellt.

Ferner ist bereits von zwei Seiten beobachtet worden, dass das Hydrastinäthyljodid in wässeriger Lösung bei der Behandlung mit

[1]) Arch. d. Pharm. 1888, 341.

Alkali in eine gelb gefärbte Verbindung übergeht. Eykman [1]) erhielt so einen bei 124° schmelzenden Körper, den er analysirte (C = 67.1, H = 5.8 pCt); E. Schmidt [2]) hatte dieselbe Substanz in Händen und vermuthete in ihr Aethylhydrastin. — Wir haben jetzt, in derselben Weise wie in der Methylreihe arbeitend, zwei Verbindungen erhalten: eine weisse, vom Schmp. 225°, welche mit der von Wilhelm beschriebenen sich identisch erwies, und eine gelbe, vom Schmp. 126 bis 127°. Beide Substanzen sind nochmals analysirt worden:

Das Hydrastinäthylhydroxyd, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5OH . 2^1/_2H_2O$, enthält, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, die bei 100° fortgehen.

0.2555 g Substanz gaben 0.5495 g Kohlensäure und 0.1615 g Wasser.
0.2813 g Substanz gaben 0.0280 g Wasser bei 100°.

Ber. für $C_{23}H_{27}NO_7 . 2^1/_2aq$		Gefunden I.	II.
C	58.23	58.65	— pCt.
H	6.75	7.02	— »
H_2O	9.49	—	9.95 »

0.3876 g der getrockneten Substanz gaben 0.9150 g Kohlensäure und 0.2233 g Wasser.

Ber. für $C_{23}H_{27}NO_7$		Gefunden
C	64.33	64.37 pCt.
H	6.29	6.39 »

Aethylhydrastin, $C_{23}H_{25}NO_6$.

Die gelbe, bei 126—127° schmelzende Base ist das erwartete Aethylhydrastin.

I. 0.1651 g Substanz ergaben 0.4100 g Kohlensäure und 0.0964 g Wasser.
II. 0.2671 g Substanz ergaben 0.6546 g Kohlensäure und 0.1524 g Wasser.

Ber. für $C_{21}H_{20}NO_6C_2H_5$		Gefunden I.	II.
C	67.15	67.72	66.83 pCt.
H	6.08	6.42	6.33 »

Von den intensiv gelb gefärbten schön krystallisirenden Salzen ist das Chlorhydrat und Nitrat analysirt worden.

Das Aethylhydrastinchlorhydrat, $C_{23}H_{25}NO_6 . HCl$, ergab folgende Zahlen:

0.2401 g Substanz gaben 0.5396 g Kohlensäure und 0.1346 g Wasser.

Ber. für $C_{23}H_{26}NO_6Cl$		Gefunden
C	61.78	61.29 pCt.
H	5.81	6.23 »

[1]) Rec. trav. chim. 1886, V, 292.
[2]) Arch. d. Pharm. 1888, 339.

Das aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats gefällte Platindoppelsalz ist schwer löslich.

0.1864 g Substanz gaben 0.0295 g Platin.

	Ber. für $(C_{23}H_{25}NO_6.Cl)PtCl_4$	Gefunden
Pt	15.75	15.84 pCt.

Die Zusammensetzung des Aethylhydrastinnitrats, $C_{23}H_{25}NO_6 . HNO_3$, wurde ebenfalls durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung ermittelt.

0.1900 g Substanz gaben 0.4025 g Kohlensäure und 0.1039 g Wasser.

	Ber. für $C_{23}H_{25}NO_6.HNO_3$	Gefunden
C	58.23	57.78 pCt.
H	5.48	5.94 »

Aethylhydrastinäthyljodid, $C_{23}H_{25}NO_6 . C_2H_5J$.

Mit Jodäthyl vereinigt sich das Aethylhydrastin zu schönen, bei 241° sich zersetzenden Krystallen.

0.1800 g ergaben 0.3473 g Kohlensäure und 0.0973 g Wasser.

	Ber. für $C_{25}H_{30}NO_6J$	Gefunden
C	52.91	52.62 pCt.
H	5.29	5.74 »

Beim Kochen mit Alkali löst sich das Aethylhydrastinäthyljodid leicht auf und es entweichen basische Dämpfe. Salzsäure fällt dann aus der alkalischen Flüssigkeit den schon vorher erwähnten stickstofffreien Körper.

Aethylhydrasteïn, $C_{23}H_{29}NO_8 . 2H_2O$.

Dasselbe wurde aus der gelben, bei 127° schmelzenden Base in genau derselben Weise gewonnen, wie dies für die Methylverbindung beschrieben worden ist. Aus heissem Wasser werden derbe Krystallnadeln gewonnen, die bei 130° schmelzen.

I. 0.2309 g Substanz gaben 0.4903 g Kohlensäure und 0.1429 g Wasser.
II. 0.4643 g Substanz verloren 0.0405 g Wasser bei 100°.

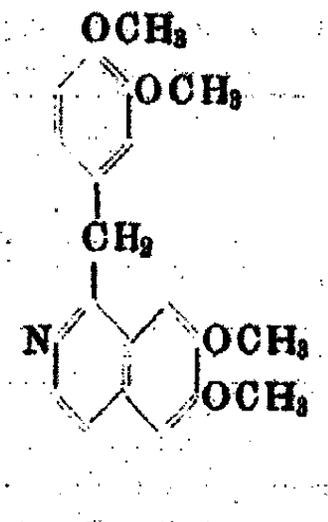
	Ber. für $C_{23}H_{29}NO_8 . 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	57.1	57.9	— pCt.
H	6.8	6.87	— »
H_2O	7.4	—	8.7 »

Die Wasserbestimmung ist zu hoch ausgefallen. Doch ist zu bemerken, dass sich der Körper schon bei 100° merklich zersetzt und bei längerem Trocknen zu einem braunen Syrup zusammenschmilzt.

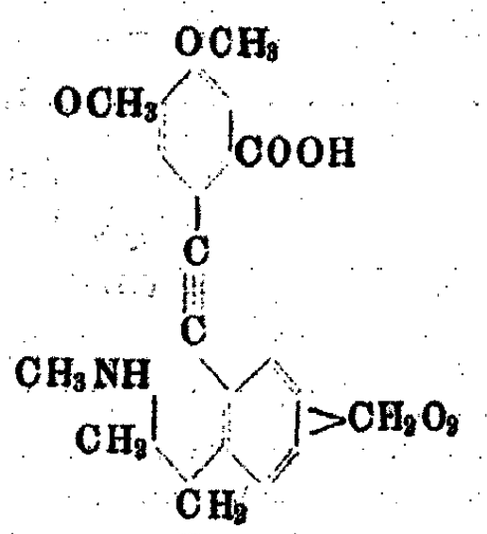
Was die Konstitution der hier erwähnten Verbindungen betrifft, so ist zu erwähnen, dass der Eine von uns[1]) früher darauf hinge-

[1]) Diese Berichte XXII, 2337.

deutet hat, dass das Hydrastin dem Papaverin vielleicht nahe verwandt sei. Die Beziehungen beider wurden damals in folgender Weise zum Ausdruck gebracht:



Papaverin



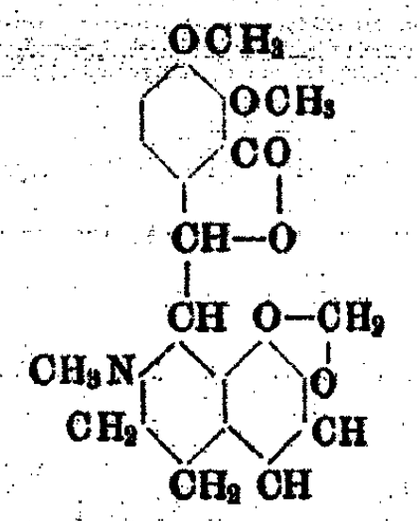
Hydrastin

Dass die für das Hydrastin aufgestellte Formel mit mancher Thatsache nicht im Einklang stand, war durchaus nicht übersehen worden. Besonders gab dieselbe keine Erklärung für das Verhalten des Alkaloïds gegen concentrirtes, heisses Alkali, welches früher[1]) beschrieben worden ist. Auch stand die Formel im Widerspruch mit den Beobachtungen, die bei der Einwirkung von Jodalkylen auf das Hydrastin gemacht worden waren, und denen zufolge das Hydrastin eine tertiäre Base sein sollte. Als jene Formel aufgestellt wurde, lagen über die in der jetzigen Abhandlung beschriebenen Verbindungen mancherlei Notizen vor, die es nicht unmöglich erscheinen liessen, dass das Hydrastin dennoch eine secundäre Base sei. Auch schien die Leichtigkeit, mit welcher Hydrastin in Chloroformlösung Brom addirt, auf das Vorhandensein einer mehrfachen Bindung zu deuten. Es war deshalb die erwähnte Formel mit Vorbehalt gegeben worden und besonders erwähnt worden, dass Versuche zur Prüfung, ob eine »ähnliche« Auffassung Berechtigung habe, im Gange seien.

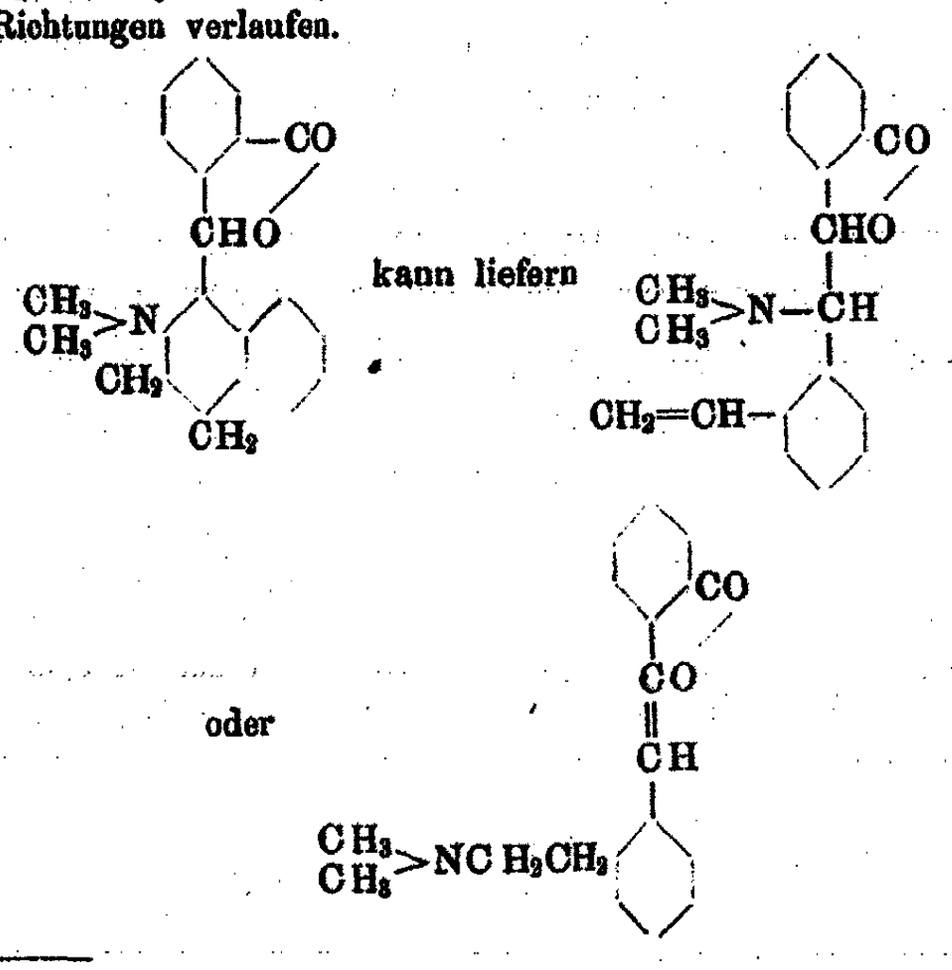
Gleichzeitig mit der von dem Einen von uns über das Hydrastin geäusserten Ansicht hat Roser[2]) im Anschluss an seine Untersuchungen über das Narcotin eine Formel für das letztere aufgestellt. Dieselbe bringt ebenfalls die verwandtschaftlichen Beziehungen des Narcotins und Papaverins zum Ausdruck, trägt aber gleichzeitig dem lactonartigen Verhalten des Narcotins, sowie seiner tertiären Natur Rechnung. Ueberträgt man die von Roser für das Narcotin aufgestellte Formel auf das Hydrastin, so ist dasselbe folgendermaassen aufzufassen:

[1]) Freund u. Will, diese Berichte XIX, 2801.

[2]) Tagebl. d. Naturf.-Vers., Heidelberg 1889, Ann. Chem. Pharm. 254, 357.



Nachdem die vorliegende Untersuchung jeden Zweifel an der tertiären Natur des Hydrastins aus dem Wege geräumt hat, bringt jene Formel die bisher beobachteten Reactionen am besten zum Verständniss. Der Uebergang des Hydrastinmethyljodids, $C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3J$, durch das Hydrastinmethylhydroxyd, $C_{21}H_{21}CH_3OH$, in das Methylhydrastin, $C_{21}H_{20}NO_6 . CH_3$, die Vereinigung des letzteren mit Jodmethyl und die Spaltung des Methylhydrastinmethyljodides, $C_{21}H_{20}NO_6 . CH_3 . CH_3J$, in Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper bilden eine Reihenfolge von Reactionen, wie sie zum ersten Male von A. W. Hofmann beim Piperidin und Coniin beobachtet und später von anderen Forschern bei einer Zahl zum Theil recht complexer Alkaloïde angetroffen worden ist. Nach der von Ladenburg[1]) für jene Reactionen gegebenen Erklärung findet eine Aufspaltung des Piperidinringes statt. Dieselbe kann beim Hydrastin in zwei Richtungen verlaufen.

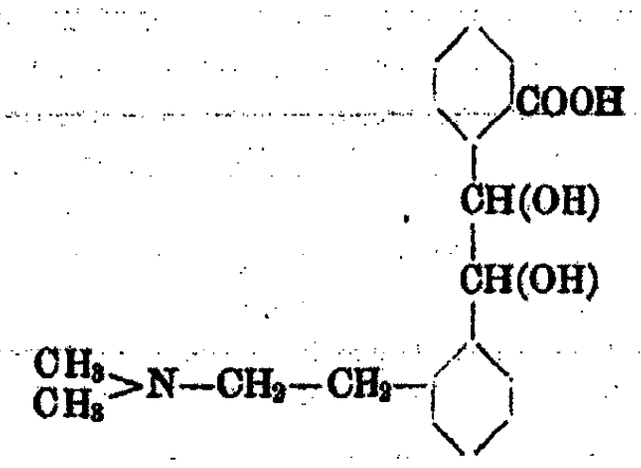


[1]) Diese Berichte XIV, 2057.

Der Umstand, dass das Methylhydrastin optisch inactiv ist, spricht mehr für letztere Formel, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

Oxydationsversuche, die mit der gelben, bei 156° schmelzenden Base, sowie mit dem sich von ihr ableitenden stickstofffreien Körper im Gange sind, werden hoffentlich bald Entscheidung darüber bringen, welcher Formel der Vorzug zu geben ist.

Was die Constitution des Methylhydrasteïns anbetrifft, welches 2 Mol. Wasser mehr enthält, als das Methylhydrastin, so dürfte das eine Molekül zur Aufspaltung der Lactonbindung, das andere zur Beseitigung der Doppelbindung Verwendung gefunden haben. Es wäre dem Methylhydrasteïn demgemäss, bis weitere Versuche vorliegen, die Formel:



zuzuschreiben.

Nachschrift. Diese Abhandlung war bereits der Redaction der Berichte eingereicht, als uns das Februarheft des Arch. der Pharmacie zuging, in welchem sich eine Abhandlung von E. Schmidt und W. Kerstein über das Hydrastin befindet (Arch. d. Pharm. 1890, 49). Wir ersehen daraus, dass Hr. E. Schmidt die alkylirten Hydrastine zum Gegenstande seiner Inauguraldissertation gemacht hat, welche uns jedoch bisher unbekannt geblieben ist. — Die weitere Untersuchung des stickstofffreien Spaltungsproductes ist, da Hr. E. Schmidt in derselben Richtung arbeitet, abgebrochen worden. Eine Veröffentlichung der bis jetzt dabei gewonnenen Resultate wird erfolgen, wenn Herr E. Schmidt seine Versuche zum Abschluss gebracht hat.

59. Martin Freund: Zur Geschichte des Hydrastins.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Im Februarheft des Archivs für Pharmacie[1]) hat Hr. E. Schmidt soeben eine Abhandlung über das Hydrastin veröffentlicht, in deren Anfang der Verfasser nochmals constatirt, »dass seine, die Beziehungen des Hydrastins zum Narcotin darlegenden Oxydationsversuche zu einer Zeit ausgeführt und auch mitgetheilt sind, wo über die Untersuchungen von M. Freund und W. Will in der Literatur auch nicht das Geringste vorlag.« Ich würde, da ich mich nicht in einen Prioritätsstreit einlassen will, diese Notiz unbeachtet gelassen haben, wenn nicht Hr. E. Schmidt gleichzeitig ein Referat bemängelt hätte, welches ich über eine, im Arch. für Pharm. (1888, 329 ff.) erschienene Abhandlung für die Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft geliefert habe[2]). — Da die gegen jenes Referat erhobenen Einwände im Wesentlichen mit der Frage zusammenfallen, wer zuerst die Beziehungen des Hydrastins zum Narcotin erkannt hat, so sei zuvörderst erwähnt, dass gelegentlich eines zufälligen, auf der Berliner Naturforscherversammlung zwischen Hrn. E. Schmidt und Hrn. W. Will geführten Gespräches es sich herausstellte, dass beide Theile mit der Untersuchung des Hydrastins beschäftigt seien. Daraufhin wurde eine Verständigung in Bezug auf die Theilung des Arbeitsgebiets in Aussicht genommen. Da Hr. Schmidt die Absicht, seine Beobachtungen auf der Versammlung zum Vortrag zu bringen, dabei nicht geäussert hatte, so war weder Hr. Will noch ich in der Section für Pharmacie anwesend, als dies geschah, und es war uns keine Gelegenheit geboten, die von uns erhaltenen Resultate gleichzeitig zur Kenntniss zu bringen, denn weder in der Section für Chemie noch in der für Pharmacie fand eine weitere Sitzung statt. Das Referat im Naturforscher-Tageblatt[3]), durch welches wir von dem Vortrag des Hrn. Schmidt Kenntniss erhielten, lautet folgendermaassen:

»Vom Hydrastin erörtert der Vortragende die leichte Darstellungsweise, das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen, das Verhalten der Salze, das Verhalten gegen Jodäthyl und gegen Oxydationsmittel.« In der ersten, nach den Ferien stattfindenden Sitzung der Deutschen chem. Gesellschaft habe ich hierauf die in Gemeinschaft mit W. Will ausgeführte Untersuchung vorgetragen und in Kürze dieselbe zum Abdruck gebracht[4]). In dieser Mittheilung ist gezeigt, dass Hydrastin bei der

[1]) Band 228, 49.
[2]) Diese Berichte XXII, 841 c.
[3]) Tageblatt der Naturforscherversammlung, Berlin 1886, S. 421.
[4]) Diese Berichte XIX, 2797.

Behandlung mit Salpetersäure sich in Opiansäure und eine Base spaltet, die mit dem Cotarnin die grösste Aehnlichkeit hat, und es wurde auf die nahe Verwandtschaft des Hydrastins und Narcotins hingewiesen, die sich noch in anderer Weise zu erkennen gab. — Hierauf erschien dann eine vorläufige Notiz[1]) des Hrn. E. Schmidt, in welcher er constatirte, dass er ebenfalls bei der Oxydation das Auftreten von Hemipin- und Opiansäure beobachtet, auch eine Base erhalten habe, deren Platingehalt er mittheilte. Nach dieser Ausführung dürfte es klar sein, dass ich bei Anfertigung des Referats über die später erschienene, ausführliche Abhandlung des Hrn. E. Schmidt und W. Wilhelm[2]) durchaus nicht von der Absicht geleitet war, die Verdienste des Hrn. E. Schmidt zu verringern, sondern lediglich sachgemäss referirt habe.

---

[1]) Arch. der Pharm. 1886, S. 974.

[2]) Arch. der Pharm. 1888, S. 326 und diese Berichte XXII, 841 c.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 17, S. 3218, Z. 18 v. o. lies: »die sogenannte Reservecellulose« statt »das sogenannte Seminin«.

» » » » » 3223, » 1 v. u. lies: »Reservecellulose« statt »Seminin«.

» XXIII, » 1, » 74, » 8 v. u. lies: »8 g Natriumhydroxyd« statt »8 g Natronlauge«.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Februar 1890, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 24. Februar 1890.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Swaine, Alfred,
Schmidt, Raymund,
Franke, Ernst,
Zacharias, Emil,
} Leipzig;

Hoffmann, Theodor, Strassburg i. E.;

Eicker, Apotheker Carl,
Fischer, Gustav,
Heupel, A.,
Krückeberg, W.,
} Erlangen;

Fraenkel, Prof. Dr. C., Königsberg i. Pr.;

Macheleidt, G.,
Lorentz, G.,
Magalhaës, Antonio,
Kremers, Edward,
} Göttingen;

Istrati, Dr. C., Bucuresci;

Forsell, G.,
Langlet, N. A.,
Nordenskjöld, Otto,
} Upsala;

Kürzel, Camillo, Mühlau (Sachsen);
Lindner, Max, Linchamm (Schweden);
Rehe, Apotheker Emil, St. Ludwig;
Immerwahr, Paul, Berlin;
Mauritz, Alfred, Würzburg;
Luck, Carl, Aschaffenburg;
M'Kerrow, William, Tübingen;
Wachtel, Gregor, Elabouga (Russland).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Kerp, Wilhelm, Meckenheimerstr. 23,
Beavis, Charles, Clemensstr. 7,
Böddinghaus, Walter, Baumschulenallee 21,
Voswinkel, Arnold, Grüner Weg 17,
Weyer, Heinrich, Colmantstr. 2,
} Bonn a. Rh. (durch Aug. Kekulé und R. Anschütz);

Ganzert, Robert,
Ritschke, Alexander,
Krause, Albert H.,
Cantzler, August,
Imhäuser, August,
Fransek, Carl,
} chem. Univ.-Lab., Heidelberg (durch P. Jacobson und L. Gattermann);

Wirsing, Friedrich, Kl. Hamburgerstr. 17 H. pt., Berlin (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Noyes, Arthur A., Sternwartenstr. 75 III, Leipzig
Tucker, Greenleaf R., City Hospital, Boston, Mass., U. S. A.
} (durch R. Behrend und Aug. H. Gill);

Hirsch, Benno,
Finster, Ernst,
} École de Chimie, Genève (durch C. Graebe und S. Levy);

Pollard, William, Hitchin (Engl.) (durch L. Meyer und K. Seubert);

Altar, Dr. Sigmund, Zuckerraffinerie Schönpriessen bei Aussig (durch R. Leipen und L. Storch).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

182. Proceedings of the chemical section of the Franklin Institute. Vol. I (1889). Philadelphia 1889.

606. Report of the commissioner of internal revenue for the fiscal year ended June 30, 1889. Washington 1889.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder Hrn. Ober-Bergrath Prof. Dr. Cl. Winkler aus Freiberg i. S. und Hrn. Dr. R. Benedikt aus Wien.

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

Mittheilungen.

60. S. Bein: Ueber den Nachweis der Dotterfarbstoffe.

(Eingegangen am 10. Februar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Thudichum (Centralblatt für medic. Wissensch. 1869, S. 1) in einer Anzahl von Körpern — namentlich in den verschiedenartigsten Eidottern — gelbe Farbstoffe nachgewiesen, die er mit dem Namen »Luteïne« bezeichnete. Nach den Angaben desselben Forschers sind sie durch Aether, Alkohol und Chloroform extrahirbar, werden mit Salpetersäure zuerst blau, dann gelb gefärbt und zeigen im Spectrum 2—3 charakteristische Streifen.

Diese Eifarbstoffreaction, bei mit Ei versetzten organischen Substanzen zum Zwecke des Nachweises desselben angewandt, führt sehr leicht zu irrthümlichen Schlüssen.

Ich habe mich einige Zeit mit diesem Thema beschäftigt und gelangte zu merkwürdigen Resultaten. Die gelben Farbstoffe habe ich aus Eidottern frisch geöffneter Eier in der Weise gewonnen, dass ich Eidotter mit Aether rasch ausgeschüttelt, die ätherische Lösung bei mässiger Temperatur unter Anwendung einer schwarzen Papierhülle verdampft und den Rückstand mit einer 4—6procentigen Alkalilauge verseift habe. Die auf diese Weise erhaltene Alkaliseife verwandelte ich in eine Kalkseife und schüttelte die letztere mit Aether aus. Nach der bei niederer Temperatur vorgenommenen Abdunstung des Aethers mussten die Farbstoffe zurückbleiben. Mit Salpetersäure versetzt, zeigten dieselben sowohl eine schöne blaue Färbung als auch die beiden charakteristischen Spectrenstreifen. Versucht man diese Reaction aber auf eihaltige Gegenstände anzuwenden, die längere Zeit mit Licht und Luft in Berührung waren, so nimmt man wahr, dass diese Reaction mit zunehmender Dauer dieser Verhältnisse immer schwächer wird und schliesslich ganz verschwindet, sobald man irgend welche Eisubstanzen in dünnen Schichten mit andern organischen Substanzen verbunden mehrere Wochen stehen lässt, so dass Luft und Licht ungehindert einwirken können. Eine besondere Beschleunigung der Abnahme der Reaction tritt bei stattgehabter Temperaturerhöhung ein.

Wie bereits Maly in seiner klassischen Abhandlung (Monatshefte für Chemie II, 1881, S. 356) mitgetheilt hat, beruht die oben erwähnte Reaction der Eigelbfarbstoffe auf der Anwesenheit zweier verschiedener Farbstoffe und zwar des Vitellorubins oder Dotterroths und Vitelloluteïns oder Dottergelbs. Dieser Forscher hat schon bei der

Trennung dieser Farbstoffe die Lichtempfindlichkeit des Dotterrothe festgestellt. Bekanntlich erzielt man eine Trennung dieser beiden Farbstoffe am besten mit gut wirkender Thierkohle. Die ätherische Lösung wird mit Thierkohle behandelt; der gelbe Farbstoff geht in das Filtrat über, während der rothe Farbstoff von der Thierkohle zurückgehalten wird. Der Thierkohle entzieht man den rothen Farbstoff mit Schwefelkohlenstoff. Die auf diese Weise isolirten Farbstoffe, bei Zimmertemperatur und unter Abschluss von Licht und Luft gesondert aufbewahrt, gaben selbst nach 10wöchentlichem Stehenlassen die ihnen zukommenden Reactionen (indigblaue Färbung). Die dem Tageslicht ausgesetzten Farbstoffe zeigten schon nach 3 Tagen eine merkliche Abnahme der Intensität der Reaction.

Die Reaction trat bei weiterem Stehenlassen unter Luft- und Lichtzutritt immer schwächer und nach Verlauf von 15 Tagen überhaupt nicht mehr ein.

Bei der Aufbewahrung der betreffenden Farbstoffe in der Wärme unter Zutritt von Licht tritt schon früher eine Abnahme der Stärke der Reaction ein; es genügt hierzu ein 24stündiges Erwärmen auf 60—80°. Nach weiterem 24stündigem Erwärmen konnte die Reaction deutlich nicht mehr wahrgenommen werden. Proben, welche ich der directen Einwirkung des Sonnenlichtes, — soweit dies möglich war — überliess, zeigten am raschesten eine Abnahme der Intensität der Reaction. Es zeigt sich daher ganz deutlich, dass diese Farbstoffe schon an der Luft Veränderungen unterworfen sind, welche mit der Zeitdauer und der Intensität des einwirkenden Lichtes und wahrscheinlich auch mit der Menge der mit den Farbstoffen in Verbindung stehenden verschiedenartigen organischen Substanzen in ungünstiger Weise zunehmen. — Aus einem Nichteintreten der Thudichum'schen Farbenreaction kann daher unter keinen Umständen auf die Abwesenheit von Eistoffen geschlossen werden, ebensowenig wie in manchen Fällen — namentlich beim Vorhandensein einiger stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte — von dem Eintreten einer Blaufärbung (bei Berührung mit Salpetersäure) auf die Anwesenheit von Eifarbstoffen bezw. Eisubstanz mit Sicherheit zu folgern ist.

Ob und welche Oxydations- und Reductions- bezw. Umwandlungsproducte aus den Farbstoffen bei der Einwirkung von Licht und Luft entstehen, konnte ich bisher aus Mangel an Zeit nicht feststellen. Ich möchte mir die Weiterbearbeitung nach dieser Richtung hin vorbehalten.

Ziurek's chemisches Laboratorium zu Berlin.

61. S. Bein: Eine exacte Methode zur Bestimmung der Eisubstanz.

(Eingegangen am 10. Februar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie ich in der eben gemachten Mittheilung mir anzuführen erlaubte, ist aus der bisher für Dotterfarbstoffe üblichen Reaction mit Salpetersäure, ein bestimmter Schluss auf die An- bezw. Abwesenheit von Eisubstanz zu ziehen nicht zulässig. Wir haben es in den meisten Fällen und namentlich in der forensichen Chemie mit Gegenständen zu thun, die längere Zeit Licht und Luft ausgesetzt waren. Das Auftreten einer Blaufärbung auf Zusatz von Salpetersäure kann auch deshalb kein Maassstab für das Vorhandensein von Ei abgeben, weil, wie ich an anderer Stelle nachgewiesen habe, eine ganze Reihe von Substanzen vorkommen, die mit Salpetersäure versetzt Blaufärbung geben.

War der bisher angewandte qualitative Nachweis der Dottersubstanz unzuverlässig, so hat man eine quantitative Bestimmung gar nicht zu ermitteln versucht.

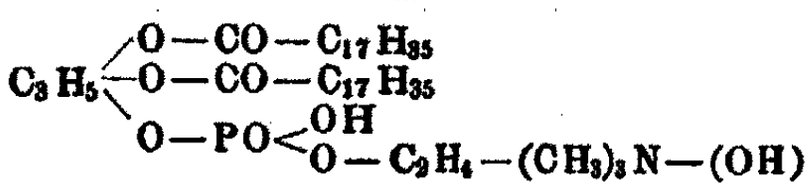
Es hat sich in jüngster Zeit in einer Reihe von Fällen das Bedürfniss nach einer quantitativen Bestimmung herausgestellt. —

In dem werthvolleren Bestandtheil des Ei's — dem Eigelb — sind zwei Bestandtheile vorhanden, aus denen sich nicht nur die Anwesenheit, sondern auch die quantitative Bestimmung der Eisubstanz feststellen lässt.

Es ist dies das Lecithin, welches in neuester Zeit nach E. Gilson und Hoppe-Seyler (Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, 585—602) in Uebereinstimmung mit Strecker und Hundeshagen (diese Berichte XVI, 2679 b) als eine ätherartige Verbindung der Distearylglycerinphosphorsäure mit Neurin aufzufassen ist, und die Glycerinphosphorsäure. Letztere soll sich hauptsächlich aus dem Lecithin bilden, nach anderen Ansichten aber schon frei in dem Eidotter vorhanden sein. Beide Körper sind in Aether löslich.

Verascht man den in geeigneter Weise bei gelinder Temperatur aus den betreffenden Körpern erlangten Aetherextract unter Zusatz einiger Körnchen Salpeter, so erhält man in der Asche die Gesammtmenge der Phosphorsäure des Lecithins und der Glycerinphosphorsäure.

Nach Gobley (Ann. Chem. Pharm. 60, 275) enthält Eigelb 1.2 pCt. Glycerinphosphorsäure und 7.2 pCt. Lecithin. Unter der Annahme, dass dem Lecithin die Constitutionsformel



zukommt, wird Phosphor mit 3.84469 pCt. in demselben und in der Glycerinphosphorsäure = $C_3H_5(OH)_2O.PO.(OH)_2$ mit 18.04 pCt. vertreten sein, beziehungsweise mit 0,27681 und 0,21648 g in 100 g Eigelb. — Man wird somit, wenn bei der Arbeit die nothwendige Sorgfalt nicht ausser Acht gelassen, also eine theilweise Zersetzung des Lecithins nicht herbeigeführt worden ist, aus dem Vorhandensein von 1.12902 g Phosphorsäure (entsprechend 0.49329 g Phosphor) die in einem in geeigneter Weise mit Salpeterzusatz veraschten Aetherextract gefunden worden, auf das Vorhandensein von je 100 g Eidotter schliessen dürfen. Diese Methode ist um so zuverlässiger, weil ein Zusatz von Körpern mit ätherlöslicher Phosphorsäure zu Gegenständen, die auf Eisubstanzgehalt geprüft werden sollen, wohl mit grösseren Kosten und Schwierigkeiten verbunden ist, als ein Zusatz an wirklichem Eigelb. Dieselbe wende ich vornehmlich bei gerichtlich chemischen Untersuchungen an und werde ich nicht verfehlen, über den für die einzelnen wichtigeren Fälle einzuschlagenden Weg — sobald die experimentellen Arbeiten abgeschlossen sein werden — zu berichten.

Das Verfahren muss selbstverständlich den zu prüfenden Gegenständen — mit denen die Eisubstanz eventuell in Verbindung sein soll — und den jeweiligen Verhältnissen angepasst werden.

Berlin, im Februar 1890.

---

62. Otto Kym: Beitrag zur Kenntniss der aromatischen Harnstoffchloride.

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

Nach Michler geben das Diphenyl-, Methylphenyl- und Aethylphenylamin durch Phosgen in das Diphenyl-[1]), Methylphenyl-[2]) und Aethylphenylharnstoffchlorid[3]) über.

Harnstoffchloride anderer secundärer aromatischer Amine scheinen noch nicht bekannt zu sein.

Ich habe, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, die Einwirkung des Phosgens auf das Phenyl-β-naphtylamin und β-Dinaphtylamin studirt und ferner einige Derivate und Reactionsverhältnisse der hierbei erhaltenen Harnstoffchloride untersucht.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1666.
[2]) Diese Berichte XII, 1165.
[3]) Diese Berichte IX, 399.

Phenyl-β-naphtylharnstoffchlorid, $\frac{C_{10}H_7}{C_6H_5}$>N.COCl.

Vermischte kalte benzolische Lösungen von Diphenylamin und Phosgen scheiden sofort salzsaures Diphenylamin ab und Diphenylaminharnstoffchlorid bleibt gelöst.

Nicht so verhält sich das Phenyl-β-naphtylamin. Zu dessen verdünnter benzolischer Lösung wurde Phosgen in 20procentiger Toluollösung bis zum halb molecularen Betrag gesetzt.

Erwartete Reaction:

$$2\frac{C_{10}H_7}{C_6H_5}>NH + COCl_2 = \frac{C_{10}H_7}{C_6H_5}>N.COCl + \frac{C_{10}H_7}{C_6H_5}>NH.HCl.$$

Die kalte Flüssigkeit blieb über eine Stunde klar, worauf sich salzsaures Salz langsam auszuscheiden begann, welche Ausscheidung mehrere Stunden anhielt. Besser wird auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit (etwa 1/4 Stunde) fällt plötzlich massenhaft fast weisses salzsaures Phenyl-β-naphtylamin nieder und die Reaction vollendet sich dann in ungefähr 1/4 Stunde. Das Filtrat vom salzsauren Salz wurde stark eingeengt. Aus der rückständigen und freiwillig abdunstenden Toluollösung schossen reichlich grauweisse, warzige Krystalle an. Sie sind durch Waschen mit verdünntem Alkohol von der dunklen Mutterlauge befreit und durch wiederholte Krystallisation aus heissem Alkohol rein erhalten worden.

Ausbeute sehr gut.

Der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorbefund stimmten auf Phenylnaphtylharnstoffchlorid, $C_{17}H_{12}NOCl$.

	Berechnet	Gefunden		
Kohlenstoff	72.47	72.45	—	pCt.
Wasserstoff	4.26	4.56	—	»
Chlor	12.61	12.93	12.63	»

Das neue Harnstoffchlorid krystallisirt in kleinen, glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 101—102°. Löst sich: in kaltem Alkohol spärlich, Eisessig spärlich, Benzol leicht, bei Siedhitze in Alkohol leicht, noch mehr in Eisessig und maximal in Benzol.

Unsymmetrischer Phenyl-β-naphtylharnstoff, $\frac{C_{10}H_7}{C_6H_5}$>N.CONH$_2$.

Phenyl-β-naphtylharnstoffchlorid und überschüssiges alkoholisches Ammoniak wurden 1 Stunde unter Verschluss auf 120° erhitzt.

Neben offenbar noch unverändertem Harnstoffchlorid fanden sich einige weisse, ziemlich lange Nadeln. Ich habe daher höher, 2 Stunden auf 130—135°, erhitzt. Nun hatten sich Nadeln in reichlicher Menge gebildet. Sie sind durch Krystallisation aus heissem Alkohol rein erhalten worden.

Nach Analysenergebniss war der erwartete unsymmetrische Harnstoff, $C_{17}H_{14}N_2O$, entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.68	78.06 pCt.
Wasserstoff	5.34	5.61 »

Der Phenyl-β-naphtylharnstoff bildet ziemlich lange weisse Nadeln vom festen Schmelzpunkt 189—190°. Löst sich in kaltem Alkohol, Benzol oder Eisessig wenig, in den beiden ersten heissen Flüssigkeiten ziemlich leicht, in heissem Eisessig leicht.

Ausbeute an Phenylnaphtylharnstoff gut.

Diphenyl-β-naphtylharnstoff, $\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!N.CO.N\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}$.

Erste Versuche mit Phenyl-β-naphtylharnstoffchlorid und ohne weiteres mit Anilin bei 130° fielen sehr mangelhaft aus.

Ich bin daher nach Michler verfahren, welcher den Triphenylharnstoff durch Erhitzen einer Lösung von Diphenylharnstoffchlorid in Chloroform mit Anilin in reichlicher Menge erhielt [1]).

Phenyl-β-naphtylharnstoffchlorid wurde in Chloroform gelöst und mit der doppelt molecularen Menge Anilin ½ Stunde auf 130° erhitzt. Braungelbe Chloroformlösung.

Beim Oeffnen des Versuchsrohres erfolgte geringe krystallinische Ausscheidung. Das Chloroform wurde abgedunstet. Rückstand eine glasig amorphe, harte, hellgraue Masse. Sie ist mit verdünnter, warmer Salzsäure und warmem Wasser ausgezogen, dann in kochendem Weingeist gelöst worden. Dieser lieferte kleine grauweisse und bei erneuter Krystallisation weisse Blättchen vom festen Schmelzpunkt 132 bis 133°.

Ihre Analyse stimmte auf einen Diphenylnaphtylharnstoff, $C_{23}H_{18}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.66	81.49 pCt.
Wasserstoff	5.33	5.48 »

Der neue Harnstoff löst sich: in kaltem Alkohol spärlich, Eisessig ziemlich leicht, Benzol leicht; von den heissen Flüssigkeiten wird er leicht und zwar von Benzol sehr leicht gelöst.

Nach Michler (loc. cit.) wird der Triphenylharnstoff beim Erhitzen mit Anilin in Carbanilid und Diphenylamin zerlegt. Ganz entsprechend verhält sich der Diphenyl-β-naphtylharnstoff.

Phenyl-β-naphtylharnstoffchlorid wurde mit überschüssigem Anilin ca. ½ Stunde rückfliessend gekocht. Die erkaltete, noch klare Flüssig-

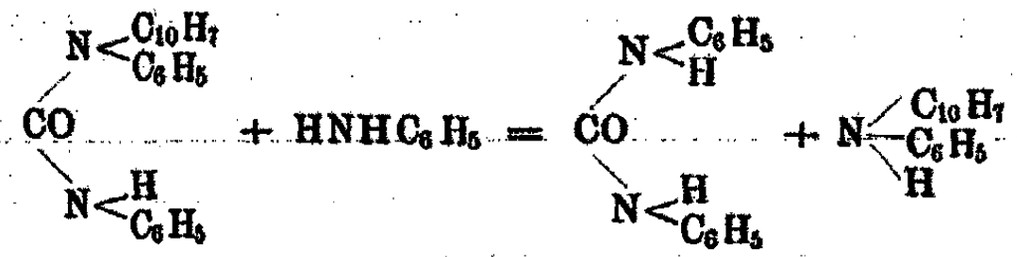
---

[1]) Diese Berichte IX, 398.

keit schied beim Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure reichlich eine blassröthliche krystallinische Masse aus. Diese schoss aus warmem Alkohol in farblosen Krystallen an, welche umkrystallisirt wurden und nun glänzende, spiessige Nadeln vom Schmelzpunkt des Diphenylharnstoffs, 235°, bildeten. Auch die Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. stimmten durchaus auf diesen Körper.

Die stark eingeengte Mutterlauge der ersten Krystallisation lieferte büschlige, schwach röthliche Nädelchen. Umkrystallisirt, besassen sie den Schmelzpunkt 108° und überhaupt alle Eigenschaften des Phenyl-β-naphtylamins.

Hiernach war der zunächst entstandene Diphenyl-β-naphtylharnstoff gemäss folgender Gleichung zersetzt worden:

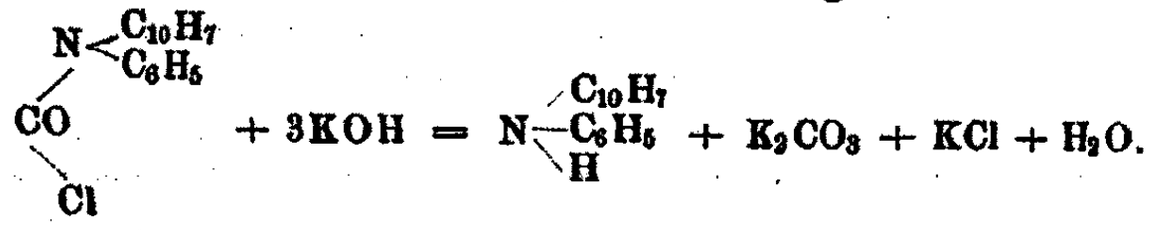


Versuche, den Diphenyl-β-dinaphtylharnstoff so zu bereiten, wie Michler den Tetraphenylharnstoff dargestellt hat, führten noch nicht zum Ziel.

Beim Erhitzen des Phenyl-β-naphtylharnstoffchlorids mit Phenyl-β-naphtylamin allein auf 220—225° oder mitsammt etwas Zinkstaub auf 120—125° entstand unerquickliche, harzige, nicht nutzbare Substanz. Aus letzterer Schmelze liess sich etwas Naphtylphenylamin isoliren.

Phenyl-β-naphtylharnstoffchlorid und kochende alkoholische Kalilauge scheiden Alkalimetallsalz ab. Das stark eingeengte Filtrat krystallisirte in langen, grauweissen Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 108° des Phenyl-β-naphtylamins und sein übriges Verhalten zeigten.

Das Harnstoffchlorid hatte folgende Zersetzung erfahren:



β-Dinaphtylharnstoffchlorid, $(C_{10}H_7)_2N.COCl$.

Vorversuche ergaben, dass Phosgen auf das β-Dinaphtylamin noch weit schwieriger einwirkt als auf das Phenyl-β-naphtylamin.

In der Kälte, auch bei Wasserbadtemperatur war die Reaction Null und selbst bei 130—140° ging sie nur sehr langsam vor sich.

Nach einstündigem Erhitzen gleicher Moleküle β-Dinaphtylamin und Phosgen in 20procentiger Toluollösung auf diese Temperatur fand sich das meiste Amin unverändert vor.

Ich habe daher eine andere gleiche Mischung $1^1/_2$ Stunde auf 150—160° erhitzt. Inhalt des Versuchsrohrs eine gelbliche, undeutlich krystallinische Masse und braune Toluollösung. Geruch des Phosgens verschwunden, aber derjenige von Chlorwasserstoff zu erkennen. Die feste Substanz wurde abgesogen und mit etwas Benzol gewaschen. Sie erwies sich als salzsaures β-Dinaphtylamin. Nach der Behandlung mit etwas Ammoniak und durch Krystallisation aus heissem Benzol erhielt ich silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 171° und den übrigen Eigenschaften des β-Dinaphtylamins.

Das stark eingeengte Filtrat von der salzsauren Verbindung liess beim weiteren Abdunsten sehr viel braungelbe, krystallinische Substanz zurück. Sie ist mit Weingeist gewaschen und in Benzol gelöst worden. Eingeleiteter Chlorwasserstoff fällte noch etwas β-Dinaphtylamin. Ich versetzte das stark concentrirte Filtrat davon mit so viel warmem Weingeist, dass es eben klar blieb. Beim Erkalten bildete sich eine gelbliche, reichliche Ausscheidung, welche durch erneutes Umlösen aus Benzol-Alkohol weiss und von festem Schmelzpunkt erhalten wurde.

Das Analysenresultat stimmte auf das erwartete Dinaphtylharnstoffchlorid, $C_{21}H_{14}NOCl$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.02	75.92 pCt.
Wasserstoff	4.22	4.48 »
Chlor	10.71	10.89 »

Das β-Dinaphtylharnstoffchlorid bildet weisse, krystallinische, blumenkohlartige Gruppen vom Schmelzpunkt 173°. Löst sich: in Alkohol resp. Eisessig und Benzol in der Kälte spurenweise, wenig, leicht, bei Siedhitze sehr wenig, leicht, ausserordentlich leicht.

Ausbeute an Harnstoffchlorid recht befriedigend.

Unsymmetrischer β-Dinaphtylharnstoff, $(C_{10}H_7)_2N.CO.NH_2$.

β-Dinaphtylharnstoffchlorid wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak $^1/_2$ Stunde auf 120° erhitzt. Neben langen, weissen, spiessigen Nadeln liess sich noch sehr viel unverändertes Harnstoffchlorid erkennen. Auch nach weiterem, einstündigem Erhitzen auf 130—135° war es nicht ganz verschwunden, dagegen nach dem dritten Erhitzen während 1 Stunde auf 140°. Das Versuchsrohr enthielt jetzt zahlreiche Nadeln vorhin angegebener Art. Ich habe sie mit Wasser gewaschen (behufs Entfernung von anhängendem Salmiak),

dann aus Alkohol krystallisirt und umkrystallisirt. Sie schmolzen nun unveränderlich bei 192—193°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	80.77	80.48 pCt
Wasserstoff	5.13	5.27 »

Der unsymmetrische β-Dinaphtylharnstoff bildet weisse, bei raschem Krystallisiren feine, büschlige, sonst spiessige, ziemlich grosse Nadeln. Löst sich: in Alkohol resp. Eisessig, Benzol in der Kälte übereinstimmend wenig, bei Siedhitze ziemlich leicht, leicht und wieder leicht.

Phenyl-β-dinaphtylharnstoff, $(C_{10}H_7)_2N.CO.NH.C_6H_5$.

Dargestellt aus β-Dinaphtylharnstoffchlorid und Anilin (1 : 2 Molecüle) in Chloroformlösung bei 130°.

Röhreninhalt braungelbe Flüssigkeit und krystallinische Ausscheidung. Chloroform ist verjagt, Rückstand mit salzsäurehaltigem warmem Wasser ausgezogen, dann aus kochendem Alkohol wiederholt krystallisirt worden.

Ich erhielt in guter Ausbeute ziemlich lange, weisse, büschlig gestellte Nadeln vom festen Schmelzpunkt 181—182°.

Das Analysenergebniss stimmte auf einen Phenyldinaphtylharnstoff, $C_{27}H_{20}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	83.51	83.13 pCt.
Wasserstoff	5.15	5.32 »

Offenbar derselbe Harnstoff ist schon von W. Gebhardt[1]) aus β-Dinaphtylamin und Carbanil dargestellt worden. Gebhardt giebt den Schmelzpunkt etwas niedriger an, zu 179°, und erwähnt, dass die Verbindung in kaltem Alkohol fast unlöslich sei und sich auch in warmem nicht sehr löse, womit meine Beobachtungen stimmen.

Durch kochendes Anilin wird der Phenyl-β-dinaphtylharnstoff leicht gelöst. Ich habe ½ Stunde erhitzt. Beim Erkalten und in grosser Menge auf Zusatz von verdünnter Salzsäure schied sich feste, krystallinische Substanz aus. Diese krystallisirte aus vielem siedendem Weingeist in farblosen Blättchen und, nach der Concentration des Filtrats, in feinen, fast weissen Nadeln. Erneutes Umlösen aus Weingeist liess jene Krystalle mit dem Schmelzpunkt 171° des β-Dinaphtylamins, diese mit demjenigen des Carbanilids 235°, und völlig weiss erhalten.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 3039.

Auch die anderen Eigenschaften bewiesen das Vorliegen soeben genannter Körper.

Die Metamorphose des Phenyl-β-dinaphtylharnstoffs erfolgt ganz glatt.

Die Darstellung von β-Tetranaphtylharnstoff ist durch mehrere Versuche angestrebt worden. Doch erwies sich das Gemisch aus β-Dinaphtylamin und seinem Harnstoffchlorid — auch nach Zusatz von etwas Zinkstaub — als wenig reactionsfähig, so dass bei 300° noch keine merkliche Einwirkung stattfand.

Durch überschüssige alkoholische Kalilauge wird das β-Dinaphtylharnstoffchlorid beim Erhitzen leicht zersetzt. Es löste sich, aber darauf trat bald eine krystallinische Ausscheidung ein, welche sich nach der Krystallisation aus Benzol als β-Dinaphtylamin erwies. (Schmelzpunkt 171°.) Daneben waren natürlich Chlormetall und Metallcarbonat entstanden.

Zusammenfassung.

Mittheilung betrifft zwei neue Harnstoffchloride: das Phenyl-β-naphtylharnstoffchlorid, $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!N.COCl$, und Di-$\beta$-naphtylharnstoffchlorid, $(C_{10}H_7)_2NCOCl$, sowie einige ihrer Derivate.

Ausgangssubstanzen: Phosgen (in Toluol gelöst) und Phenyl-β-naphtyl- resp. β-Dinaphtylamin.

Reaction geht nicht so leicht als zwischen Diphenylamin und Phosgen. Dieses wirkt auf die Phenylnaphtylbase nur beim Erwärmen rasch ein, auf das β-Dinaphtylamin bei 100° noch nicht, bei 130—140° langsam und erst bei 150—160° in befriedigender Weise.

Das Phenyl-β-naphtylharnstoffchlorid bildet glänzende, weisse Blättchen, das β-Dinaphtylharnstoffchlorid weisse, krystallinische, blumenkohlartige Gruppen. Jenes schmilzt bei 101—102°, dieses bei 173°. Beide Chloride lösen sich bei Siedhitze sehr leicht in Benzol, die Phenylnaphtylverbindung leicht auch in Weingeist, die Dinaphtylverbindung nur wenig.

Durch Erhitzen der Harnstoffchloride a) mit weingeistigem Ammoniak b) mit Anilin auf etwa 130—140° wurden a) unsymm. Phenyl-β-naphtylharnstoff, $(C_{10}H_7 . C_6H_5)N . CO . NH_2$ und unsymm. β-Dinaphtylharnstoff, $(C_{10}H_7)_2N . CO . NH_2$, b) Diphenyl-$\beta$-naphtylharnstoff, $(C_{10}H_7 . C_6H_5)N . CO . NHC_6H_5$, und Phenyl-$\beta$-dinaphtylharnstoff, $(C_{10}H_7)_2N . CO . NH . C_6H_5$, dargestellt. Insgesammt gut krystallisirende Verbindungen. Schmelzpunkte, nach obiger Folge aufgeführt, liegen bei: a) 189—190°, 192—193°; b) 132—133°, 181—182°.

Beim Kochen mit Anilin wurden der Diphenyl-β-naphtyl- und Phenyl-β-dinaphtylharnstoff glatt umgewandelt in Carbanilid und Phenyl-β-naphtylamin, bezw. β-Dinaphtylamin.

Die Darstellung von Diphenyl-β-dinaphtylharnstoff und β-Tetranaphtylharnstoff (aus den Harnstoffchloriden und zugehörenden Aminen) hat noch nicht gelingen wollen.

Kochende alkoholische Kalilauge zersetzt das Phenyl-β-naphtyl- und β-Dinaphtylharnstoffchlorid unter glatter Bildung von Phenyl-β-naphtylamin, bezw. β-Dinaphtylamin.

Noch sei erwähnt, dass Phosgen auch auf das Thio-β-dinaphtylamin einwirkt — indessen etwas schwieriger als auf das β-Dinaphtylamin selbst. Jedenfalls entsteht das zu gewärtigende Harnstoffchlorid.

Mit Thiodiphenylamin setzt sich das Phosgen leicht um.

Leider erlaubte mir die Zeit nicht, auch diese Reactionsverhältnisse zu untersuchen [1]).

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

63. E. Borsbach: Ueber einige Metallochinolide und Chinolindoppelsalze [2]).

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die ersten Verbindungen von Chinolin mit Metallsalzen sind schon im Jahre 1843 von A. W. Hofmann [3]), gelegentlich seiner Untersuchungen über das Steinkohlentheerchinolin, beschrieben worden. Es sind dort angeführt das Chinolinplatinchlorid und das Mercurichinolinchlorhydrat. Bromeis [4]) hat im Jahre 1844 das wasserfreie Platindoppelsalz analysirt, während das von Hofmann beschriebene mit 2 Molekülen Wasser krystallisirte. Nach Baeyer [5]) bildet sich beim

---

[1]) Hr. Paschkovezky hat die Fortsetzung der Untersuchung übernommen. V. M.

[2]) Diese Abhandlung war schon im Drucke begriffen, als eine Arbeit von B. Lachowicz in den Monatsheften für Chemie (Wien, December 1889) erschien, in der auch einige Chinolinsalze beschrieben werden.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 47.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 52.

[5]) Diese Berichte XII, 2.

Umkrystallisiren des Chinolinplatinochlorids aus heissem Wasser ein Salz mit 1 Molekül Wasser. Williams[1]), der sich in den Jahren 1855 und folgende mit den Untersuchungen über das Chinolin beschäftigte, hat ausser dem Platindoppelsalz noch ein Chinolingoldchlorid, Chinolinpalladiumchlorid, Chinolincadmiumchlorid, Chinoliuranylchlorid, Chinolinplatinochlorid und das Platinochinolinchlorhydrat beschrieben.

Die Untersuchungen über diese Verbindungen wurden weiter fortgesetzt von H. Schiff[2]), der 1864 eine ganze Reihe derselben veröffentlichte. Schiff führte auch für die durch directe Einwirkung von Chinolin mit Metallsalzen erhaltenen Verbindungen den Namen »Metallochinolide« ein, indem er sie dadurch von den eigentlichen Doppelsalzen unterschied, in welche viele der Ersteren durch stärkere Säuren verwandelt werden. Von Metallochinoliden führt Schiff an das Zinkochinolinchlorhydrat, Mercurichinolinnitrat, die Verbindung mit Quecksilbercyanid und Antimontrichlorid; von Doppelsalzen beschreibt er diejenigen mit Zinkchlorid, Wismuthchlorid und Zinntetrachlorid. Eine Verbindung von Chinolin mit salpetersaurem Silber haben Hoogewerff und van Dorp[3]) analysirt.

Der Zweck der nachfolgenden Abhandlung ist es nun, die Reihe der bis jetzt bekannten Verbindungen des Chinolins mit Metallsalzen zu erweitern und möglichst zu vervollständigen, wie dies bereits bei ähnlichen stickstoffhaltigen organischen Basen, bei dem Anilin, Pyridin etc., geschehen ist.

Die Darstellungsweise der Metallochinolide ist eine einfache, man setzt zu dem betreffenden Metallsalze Chinolin, es fällt dann meistens sofort, bei einigen Salzen, besonders in verdünnten Lösungen, nach einigem Stehen das betreffende Chinolinsalz aus. Die Doppelsalze können durch Auflösen der Metallochinolide in Säuren oder auch durch Einwirkung von salzsaurem Chinolin auf die Metallsalze erhalten werden. Alle Chinolinsalze haben den charakteristischen Geruch desselben, und zwar die Metallochinolide naturgemäss mehr, wie die Doppelsalze. Sie sind vollkommen luftbeständig, viele werden jedoch von Säuren, andere schon durch Wasser gesetzt. Einige wenige Ausnahmen abgerechnet, geht das Chinolin nur mit den Halogensalzen der Schwermetalle Verbindungen ein.

Die Salze sind im Folgenden so zusammengestellt, wie die in denselben enthaltenen Metalle im periodischen System aufeinanderfolgen.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 1855, 1856, 1858.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 131.
[3]) Diese Berichte XIII, 2.

Mangandoppelsalz.

Eine wässerige oder alkoholische Auflösung von Manganchlorür bleibt auf Zusatz von Chinolin unverändert, auch beim Versetzen dieser Lösung mit Salzsäure entsteht kein Niederschlag. Löst man jedoch das Manganchlorür direct in nicht zu concentrirter Salzsäure auf, so erhält man beim Zufügen von Chinolin einen dicken Niederschlag, der, aus Salzsäure umkrystallisirt, haarfeine Nädelchen bildet. Nach dem Auswaschen, welches mit concentrirter Salzsäure geschehen muss, und Trocknen zeigt das Salz eine rosenrothe Farbe. Es ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren. Die bei der Analyse gefundenen Procentzahlen ergeben die Formel: $Mn\,Cl_2 . C_9H_7N . HCl$.

Ber. für $Mn\,Cl_2 . C_9H_7N . HCl$		Gefunden I.	Gefunden II.	
Mn	18.48	17.83	18.24	pCt.
Cl	36.50	35.41	35.78	»
C_9H_8N	45.02	—	—	»
	100.00			

Bei 250° tritt noch keine Schmelzung und Zersetzung des Salzes ein.

Auf schwefelsaures und essigsaures Mangan wirkt Chinolin weder direct noch bei Gegenwart von Säuren ein.

Eisendoppelsalz.

Eisensesquichlorid giebt in concentrirter wässeriger Lösung mit Chinolin nur eine leichte Trübung von Eisenhydroxyd, welche auf Zusatz von concentrirter Salzsäure gelöst wird, indem sich gleichzeitig das Doppelsalz als gelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Das Salz löst sich anfangs beim Umschütteln wieder, auch beim Erwärmen geht es in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Nädelchen aus. Das erhaltene Salz wird mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse führte zur Formel: $Fe_2Cl_6 . 2(C_9H_7N . HCl)$.

Da das Salz ausserordentlich leicht in Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren löslich ist, muss die Darstellung in concentrirten Lösungen vorgenommen werden. Beim Kochen mit Wasser wird das Chinolinferrichlorid zersetzt, indem basische Salze gebildet werden. Schmp. 150°.

Ber. für $Fe_2Cl_6\,2(C_9H_7N . HCl)$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
Fe	17.08	16.54	16.72	16.84	pCt.
Cl	43.25	43.08	43.29	—	»
C_9H_8N	39.67	—	—	—	»
	100.00				

Andere Salze des Eisens, wie Eisenchlorür und Eisenoxydulsulfat, gehen mit Chinolin keine Verbindungen ein.

Kobaltsalz.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Kobaltchlorür Chinolin, so tritt keine Reaction ein, das Chinolin bleibt ungelöst. Wendet man aber statt der wässerigen Lösung eine solche in Alkohol an, so fällt auf Zusatz von Chinolin ein dicker, prächtig blauer Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein feines, leichtes, amorphes Pulver bildet. Man kann das Salz leicht in gut ausgebildeten Krystallen des triklinen Systems erhalten, wenn man eine mit Chinolin versetzte, verdünnte alkoholische Lösung von Kobaltchlorür freiwillig verdunsten lässt. Das Salz ist wenig löslich in Alkohol und Aether, von Wasser und Säuren wird es unter Zersetzung gelöst, auch beim Erhitzen für sich tritt Zerfall ein, indem Chinolin entweicht. Das trockene Salz riecht nach Chinolin. Durch die Analyse wurde die Formel gefunden: $CoCl_2 . 2 C_9H_7N$.

	Ber. für $CoCl_2 . 2 C_9H_7N$	Gefunden I.	II.	
Co	15.16	15.43	15.63	pCt.
Cl	18.28	18.52	18.46	»
C_4H_7N	66.56	—	—	»
	100.00			

Die unter I. angeführten Zahlen wurden erhalten bei der Analyse der Krystalle, während die unter II. angegebenen der Analyse des pulverförmigen Salzes entstammen.

Kobaltsulfat und Kobaltnitrat geben keine Reaction mit Chinolin, weder in wässeriger, noch in alkoholischer Lösung, noch im trockenen Zustande zusammengebracht.

Kupfersalze.

Eine Verbindung von Chinolin mit Kupferchlorid, das Cuprichinolinchlorhydrat, fällt als blaugrauer Niederschlag aus, wenn man eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid mit Chinolin versetzt. In trockenem Zustande bildet das Salz ein feines, sehr leichtes amorphes Pulver und kann bei Anwendung einer wässerigen oder verdünnten alkoholischen Lösung des Kupferchlorids in kleinen, undeutlichen Krystallen erhalten werden, die fast schwarz und undurchsichtig sind.

Das Salz ist wenig löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Durch heisses Wasser wird die Verbindung unter Abscheidung eines hellgrünen, basischen Salzes zersetzt. Durch Säuren wird sie ebenfalls zerstört.

Der Analyse gemäss kommt ihr die Formel zu: $CuCl_2 . 2 C_9H_7N$.

Ber. für $CuCl_2 . 2C_9H_7N$		Gefunden I.	II.	III.	
Cu	16.13	16.56	16.07	16.21	pCt.
Cl	18.07	18.52	18.40	—	»
C_9H_7N	65.80	—	—	—	»
	100.00.				

Die unter I. angegebene Zahl für Kupfer wurde durch Bestimmung des Kupfers als Oxyd, die beiden anderen Zahlen auf elektrolytischem Wege gefunden.

Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer scheidet sich auf Zusatz von Chinolin ein flockiger Niederschlag ab, bestehend aus einem basischen Salze. Dasselbe Verhalten zeigt salpetersaures Kupfer.

Kupferacetat-Chinolin fällt als intensiv grünes, krystallinisches Pulver aus, wenn man eine concentrirte wässerige Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd mit Chinolin versetzt. Aus verdünnteren Lösungen setzen sich nach einiger Zeit kleine moosgrüne Krystalle desselben Salzes ab. Das Salz hat die Zusammensetzung:

$$Cu(C_2H_3O_2)_2 . C_9H_7N$$

und ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in kaltem Wasser; durch kochendes Wasser und Säuren wird das Cuprichinolinacetat zersetzt.

Ber. für $Cu(C_2H_3O_2)_2 . C_9H_7N$		Gefunden I.	II.	III.	
Cu	20.40	20.20	20.16	20.43	pCt.

Die Bestimmung des Kupfers geschah im ersten Falle durch Fällung mit Natronlauge als Oxyd, im zweiten aus dem Glührückstande, im dritten elektrolytisch.

Das Cuprichinolinchlorhydrat, wie das Cuprichinolinacetat schmelzen bei 240° noch nicht.

Zinksalze.

Zinkjodid wird von Chinolin gefällt, indem sich das Zinkjodid-Chinolin als weisses Pulver abscheidet. Dasselbe ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, löslich dagegen unter theilweiser Zersetzung in heissem Wasser; in der Kälte wird es nur wenig von Alkohol gelöst, leicht in der Wärme. Ferner lösen es verdünnte Säuren leicht auf. Die Verbindung wird etwas gelb gefärbt, wenn sie am Lichte aufbewahrt wird. Die Zusammensetzung des vorliegenden Salzes wurde analog der des Chlorzinkchinolins gefunden, nämlich als: $ZnJ_2 . 2C_9H_7N$.

Ber. für $ZnJ_2 2C_9H_7N$		Gefunden I.	II.	
Zn	11.15	11.68	11.15	pCt.
J	43.93	43.61	—	»
C_9H_7N	44.92	—	—	»
	100.00.			

Bromzink zeigt bei der Behandlung mit Chinolin ein dem Jodzink ganz gleiches Verhalten. Das Zinkbromid-Chinolin ist leichter löslich in Wasser und Alkohol wie die Jodzinkverbindung und stellt ein leichtes, flockiges Pulver von der Zusammensetzung: $Zn\,Br_2\,2\,C_9H_7N$ dar. Schwefelsaures und essigsaures Zink geben keine Verbindungen mit Chinolin.

Cadmiumsalze.

Cadmiumchlorid in wässeriger oder alkoholischer Lösung giebt mit Chinolin versetzt einen dicken, weissen Niederschlag von $Cd\,Ce_2 . C_9H_7N$. Bei Anwendung concentrirter Lösungen erstärrt die ganze Masse zu einem Brei. Das Salz riecht etwas nach Chinolin, ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, löslich in verdünnten Säuren unter Bildung der Doppelsalze. Das salzsaure Doppelsalz ist bereits früher von Williams (siehe Einleitung) dargestellt worden, der für dasselbe die Formel: $Cd\,Cl_2 . C_9H_7N . HCl + 1\,H_2O$ gefunden hat.

	Ber. für $Cd\,Cl_2 . C_9H_7N$	Gefunden I.	II.	
Cd	35.89	36.25	35.94	pCt.
Cl	22.73	22.56	—	»
C_9H_7N	41.38	—	—	»
	100.00.			

Die entsprechende Verbindung von Chinolin mit Bromcadmium wird auf gleiche Weise erhalten. Sie ist löslich in heissem Alkohol, aus welchem sie beim Erkalten in glänzenden, weissen Schüppchen krystallisirt. In kaltem Wasser ist das Cadmiumbromid-Chinolin schwer löslich, kochendes Wasser zersetzt dasselbe, Säuren bewirken ebenfalls Zersetzung des Salzes. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Die Zusammensetzung entspricht derjenigen des vorhergehenden Salzes, sie ist: $Cd\,Br_2 . C_9H_7N$.

	Ber. für $Cd\,Br_2 . C_9H_7N$	Gefunden I.	II.	
Cd	39.88	39.33	39.28	pCt.
Br	27.92	27.53	27.62	»
C_9H_7N	32.20	—	—	»
	100.00.			

Von dem Cadmiumchlorid-Chinolin und dem Cadmiumbromid-Chinolin verschieden ist das Cadmiumjodid-Chinolin zusammengesetzt, es enthält nämlich auf 1 Molekül Jodcadmium 2 Moleküle Chinolin und fällt als dicker, weisser Niederschlag aus, wenn man zu einer Jodcadmiumlösung Chinolin fügt. Das Salz ist löslich in heissem Alkohol und kann daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln erhalten werden.

Ber. für $CdJ_2 . 2C_9H_7N$		Gefunden I.	II.	III.	
Cd	17.97	17.98	17.95	18.05	pCt.
J	40.62	40.43	40.43	40.93	»
C_9H_7N	41.41	—	—	—	»
	100.00.				

Cadmiumjodid-Chinolin ist nur schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, dabei tritt jedoch schon theilweise Zersetzung ein, welche durch das Entweichen von Chinolin wahrzunehmen ist. Es ist löslich in verdünnten Säuren, durch concentrirte Säuren tritt Zersetzung ein. Aus der salzsauren Lösung von $CdJ_2 . 2C_9H_7N$ scheiden sich nach längerem Stehen schön grüne, metallglänzende, haardünne Nädelchen, aus dem Doppelsalze bestehend, ab. Das Cadmiumjodid-Chinolinchlorid ist in Wasser unlöslich, löslich in verdünnten Säuren.

Die Sauerstoffsalze des Cadmiums, wie Cadmiumsulfat und -nitrat geben keine Verbindungen mit Chinolin.

Zinnsalze.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Zinnchlorür mit Chinolin, so entsteht augenblicklich ein dicker, weisser, amorpher Niederschlag, der jedoch, wie die Analyse zeigte, keine constante Zusammensetzung besitzt. Dieser Niederschlag löst sich leicht in verdünnten Säuren auf. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich nach einigem Stehen das Doppelsalz in langen, dünnen Nadeln aus. Concentrirte Lösungen von Zinnchlorür in Salzsäure geben mit Chinolin sofort einen krystallinischen Niederschlag. Bei beiden Darstellungsweisen hat das Salz die Zusammensetzung:

$$SnCl_2 . C_9H_7N . HCl,$$

ist also Chinolinstannochlorid. Es schmilzt bei 127°.

Ber. für $SnCl_2 . C_9H_8N . Cl$		Gefunden I.	II.	
Sn	33.23	33.31	32.80	pCt.
Cl	30.04	30.35	30.10	»
C_9H_8N	36.73	—	—	»
	100.00.			

Zinntetrachlorid bildet ebenfalls mit Chinolin ein Doppelsalz, welches auf analoge Weise erhalten wird. Dasselbe stellt ein feines, weisses Pulver dar und löst sich leicht in Säuren auf, aus denen es in langen, glänzenden Nadeln wieder erhalten werden kann. Bei 240° schmilzt das Salz noch nicht. Die bei der Analyse erhaltenen Procentzahlen ergaben die Formel: $SnCl_4 . 2(C_9H_7N . HCl)$.

Ber. für $SnCl_4 2(C_9H_8N.Cl)$		Gefunden I.	II.	
Sn	19.92	19.38	19.89	pCt.
Cl	36.09	36.47	36.23	»
C_9H_8N	44.05	—	—	»
	100.00.			

H. Schiff hat schon ein Chinolinstannichlorid beschrieben, welches nach seiner Angabe die Formel:

$$SnCl_4 . 2(C_9H_7N . HCl) + 2H_2O$$

besitzt, also um 2 Moleküle Krystallwasser von der obigen Formel abweicht. Dieses wasserhaltige Salz konnte nicht erhalten werden [1]).

Quecksilbersalze.

Dem Quecksilberchlorid analog in Bezug auf sein Verhalten gegen Chinolin sind Brom- und Jodquecksilber.

Ersteres giebt in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Chinolin einen weissen, voluminösen Niederschlag, der aus

$$HgBr_2 . C_9H_7N$$

besteht und in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. Unter Zersetzung wird das Salz von Säuren gelöst. Es riecht wie alle übrigen Salze nach Chinolin. Schmelzpunkt 204°.

Ber. für $HgBr_2 . C_9H_7N$		Gefunden I.	II.	
Hg	40.96	40.57	40.17	pCt.
Br	32.67	32.47	32.53	»
C_9H_7N	26.37	—	—	»
	100.00.			

Eine erwärmte, alkoholische Lösung von rothem Quecksilberjodid bildet mit Chinolin $HgJ_2 . C_9H_7N$, welches sich beim Erkalten in schön hellgelben, glänzenden Krystallblättchen abscheidet. Das Salz ist fast unlöslich in Wasser, dagegen löslich in warmem Alkohol, Jodkalium und Ammoniumsalzen. Durch Säuren wird es sofort zersetzt, indem sich rothes Quecksilberjodid ausscheidet. Es schmilzt bei 168°, darüber hinaus erhitzt tritt Zersetzung ein.

Ber. für $HgJ_2 . C_9H_7N$		Gefunden I.	II.	
Hg	34.37	34.47	34.20	pCt.
J	43.15	42.96	43.25	»
C_9H_7N	22.48	—	—	»
	100.00.			

[1]) Für das von Schiff beschriebene Salz führt Beilstein in seinem Handbuche der organischen Chemie die Formel $SnCl_4 . 2(C_9H_7N . HCl) + 2H_2O$ an, welcher Irrthum jedenfalls durch falsche Umrechnung aus der alten Formel von Schiff entstanden ist.

Von Doppelsalzen konnte nur das Chinolinquecksilberchlorid erhalten werden.

Ueberlässt man eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Mercurichinolinchlorhydrat, oder eine Lösung von Quecksilberchlorid, zu welcher man salzsaures Chinolin gegeben hat, sich selbst, so scheiden sich nach längerem Stehen kleine Kryställchen des Doppelsalzes ab, welche dem monoklinen System angehören. Man darf keine zu concentrirten Lösungen nehmen, da sonst Quecksilberchlorid mit ausfällt. Bei der Darstellung des Doppelsalzes wurde einmal eine gleichzeitige, in Folge von Reduction entstandene Abscheidung von metallischem Quecksilber in Form eines kleinen Kügelchens beobachtet.

Nach den weiter unten folgenden, durch die Analyse gefundenen Procentzahlen der Bestandtheile des Doppelsalzes kommt letzterem die Formel

$$HgCl_2 . 2(C_9H_7N . HCl) + 2H_2O$$

zu, während die Zusammensetzung des zu Anfang erwähnten Mercurichinolinchlorhydrats durch die Formel

$$HgCl_2 . C_9H_7N$$

ausgedrückt wird.

Das Doppelsalz schmilzt schon bei 91°, nur wenig darüber erhitzt tritt Zersetzung ein und Chinolin entweicht. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Säuren.

	Berechnet für $HgCl_2 . 2(C_9H_7N . HCl) + 2aq$	Gefunden I.	Gefunden II.	
Hg	31.40	31.64	—	pCt.
Cl	21.21	21.74	21.43	»
H_2O	5.63	5,43	—	»
C_9H_8N	41.76	—	—	»
	100.00.			

Quecksilberoxydulnitrat wird von Chinolin nicht verändert.

Einwirkung von Chinolin auf andere Salze.

Eine wässerige Lösung von Bleinitrat wird durch Chinolin gefällt, indem sich ein basisches Salz bildet. Dieses löst sich beim Erwärmen in der übrigen Flüssigkeit auf und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. Die Analyse führte ungefähr zur Formel: $Pb(NO_3)_2 . Pb(OH)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Pb	72.35	70.51 pCt.

Einen auffallenden Unterschied zeigen die sonst sehr ähnlichen Metalle Nickel und Kobalt in ihrem Verhalten gegen Chinolin. Während das Kobalt in seinem Chlorürsalze, wie oben beschrieben wurde, eine, wenn auch leicht zersetzbare, chemische Verbindung mit Chinolin eingeht, bleiben die Nickelsalze davon unverändert. Nur wenn

man wasserfreies Nickelchlorür in trockenem Zustande mit Chinolin zusammen erhitzt, färbt sich Letzteres violett bis roth, jedoch wird diese anscheinend entstandene Verbindung durch die kleinste Menge Wasser, Alkohol, Aether oder Säuren zersetzt.

Uranacetat giebt mit Chinolin keine Verbindung.

Aus einer Aluminiumchlorid-Lösung fällt Chinolin Aluminiumhydroxyd aus. Versetzt man nun mit concentrirter Salzsäure, so löst sich das Hydroxyd wieder und bei weiterem Zusatze von concentrirter Salzsäure fällt ein weisser, krystallinischer Körper aus. Durch die Analyse wurde das Salz als $Al_2Cl_6 + 12H_2O$ erkannt.

Ich habe geglaubt, dies anführen zu dürfen, weil es bis jetzt nicht bekannt zu sein scheint, dass Aluminiumchlorid durch concentrirte Salzsäure aus Lösungen gefällt wird.

Aachen, im Februar 1890.

---

64. G. Lunge: Das Gasvolumeter, ein Apparat zur Ersparung aller Reductionsrechnungen bei Ablesungen von Gasvolumen.

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

Zur Vermeidung oder Abkürzung der lästigen Reduction von Gasvolumen auf die Normaltemperatur von 0° und den Normaldruck von 760 mm sind schon eine Menge von Vorrichtungen ersonnen und Tabellen berechnet worden. Die hierher gehörigen Vorschläge lassen sich in zwei Classen theilen: Apparate zur Vermeidung der Volumcorrectionen bei eigentlichen Gasanalysen, und Apparate oder Tabellen für den gleichen Zweck bei gasvolumetrischen Bestimmungen einzelner Bestandtheile flüssiger oder fester Körper. Für den ersteren Zweck können wir wohl sagen, dass die gestellte Aufgabe gelöst ist und künftige Erfinder nur Verbesserungen im Einzelnen werden anbringen können. Man wendet hier am besten das, wie ich glaube, zuerst von Doyère 1848 aufgestellte Princip an, ein bestimmtes Gasvolum, den »Compensator«, von Anfang an auf gleiche Temperatur und Druck wie das zu analysirende Gasgemenge zu bringen, und am Ende der Operation den Druck so zu reguliren, dass wieder dieselben Bedingungen wie anfangs eintreten. Bekanntlich ist später diese Methode von Williamson & Russel, Pettersson, Hempel u. A. in verschiedenen Abänderungen durchgeführt worden, und bietet namentlich

der Apparat von Pettersson [1]) alle wünschenswerthe Bequemlichkeit und Genauigkeit in dieser Beziehung, während derjenige von Hempel [2]) einfacher ist und sich mehr für technische Gasanalysen eignet. Auch Drehschmidt [3]) hat das Princip von Pettersson benutzt, bei dem es wie bei Doyère etc. unnöthig ist, den Druck und die Temperatur zu kennen, weil der »Compensator« es gestattet, die Endgase immer auf dieselben Bedingungen wie die Anfangsgase zu bringen.

Dieses Princip ist aber nicht anwendbar für die gasvolumetrische Analyse fester und flüssiger Körper, bei der nicht Gasvolume mit anderen Gasvolumen, sondern mit Gewichten in Beziehung zu bringen sind, weshalb man das wirkliche Volum des entwickelten Gases im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm Druck kennen muss. Der für wissenschaftliche Zwecke weitaus wichtigste Fall dieser Art ist die Stickstoffbestimmung nach Dumas. Andere einschlägige Methoden werden für technische Zwecke sehr vielfach angewendet, wie für Bestimmung von Kohlensäure, Ammoniak-Stickstoff, Harnstoff, Salpetersäure und Salpetrigsäure im freien Zustande, sowie in ihren Salzen, Estern und anderen Verbindungen u. dgl. m., neuerdings namentlich auch mit Hülfe von Wasserstoffsuperoxyd zur Analyse von Braunstein und Chlorkalk, zur Titerstellung von Chamäleon u. s. w. [4]).

Ich selbst bin in diesem Felde vielfach thätig gewesen, sowohl durch Construction von Apparaten, wie auch durch Ausarbeitung neuer Methoden, und fühlte daher gleich anfangs die grosse, bei technischen Arbeiten noch weit mehr als in einem wissenschaftlichen Laboratorium in's Gewicht fallende Unbequemlichkeit der fortwährenden Reduction der abgelesenen Gasvolume auf den Normalzustand. In der wohl nicht unbegründeten Annahme, dass vor Allem die Techniker durch diese Unbequemlichkeit von der Einführung sonst sehr guter Methoden abgeschreckt werden würden, unterzog ich mich schon im Jahre 1879 der nicht geringen Arbeit, Tabellen für die Volume von 1—100 ccm für beliebige Temperaturen und Drucke zu berechnen. Diese zuerst in Dingler's Journal [5]) veröffentlichten Tabellen sind seitdem durch Abdruck in verschiedenen Werken, auch dem Chemiker-Kalender, und in Plakatform weit verbreitet worden. Andere Tabellen sind später von Leo Liebermann und noch sonst berechnet worden. Ausserdem ist auch die gasvolumetrische Analyse für viele specielle Fälle dadurch erleichtert worden, dass Tabellen zur directen Reduction der abgelesenen Volume einzelner Gase bei verschiedenen Temperaturen und

---

[1]) Zeitschr. für anal. Chem. 25, 479; vergl. auch diese Berichte XX, 2129.
[2]) Diese Berichte XX, 2340.
[3]) Diese Berichte XXI, 3242.
[4]) Vergl. z. B. Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 6, 72 und 80.
[5]) Dingler's Journ. 231, 522.

Drucken auf Gewichte von Stickstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Salpetersäure, Mangandioxyd, Chlor u. s. w. berechnet worden sind. Endlich giebt es auch noch mehrere Instrumente, mittelst derer ohne Ablesung von Thermometer und Barometer die Correction beliebiger Gasvolume durch einen einzigen Factor vorgenommen werden kann, von denen ich nur dasjenige von U. Kreusler[1]), und das bequemere von mir selbst[2]) und gleichzeitig von Cl. Winkler[3]) construirte erwähnen will.

Alle Tabellen haben den Nachtheil, dass sie immer noch eine jedesmalige Beobachtung des Thermometers und Barometers, und darauf eine wenn auch sehr erleichterte Rechnung erfordern. Die Reductionsinstrumente ersparen zwar die erwähnten Beobachtungen mit Hülfe ihrer eigenen Einstellung, aber verlangen doch immer noch Umrechnung der abgelesenen Gasvolume mit einem Factor. Auch kann man nicht ganz sicher sein, dass die Temperaturen der Gasbürette oder des Nitrometers etc. mit denjenigen des selten ganz dicht dabei anzubringenden Reductionsinstrumentes ganz identisch sind, was ihre Anwendung für Zwecke, bei denen möglichst grosse Genauigkeit erforderlich ist, ausschliesst.

Ich habe nun eine äusserst einfache Methode gefunden, welche auf einem wie ich glaube, bisher noch nicht angewendeten Princip beruht, und welche die Reductionsrechnungen nicht nur bei Gasanalysen, sondern auch bei gasvolumetrischen Bestimmungen fester und flüssiger Körper vollkommen beseitigt. Die Reduction wird hierbei durch eine wenige Secunden erfordernde, mechanische Operation ausgeführt. Ich verbinde nämlich den Gasmessapparat durch ein Dreischenkelrohr gleichzeitig mit einem verstellbaren »Druckrohr« und mit einem dritten Rohr, dem »Reductionsrohr«, in welchem letzteren ein solches Volum Luft abgesperrt ist, dass dasselbe bei Compression auf den Theilstrich 100 genau 100 (oder 50 etc.) ccm trockener Luft von 0° und 760 mm Druck entspricht. Als Sperrflüssigkeit muss man Quecksilber anwenden. Nach Beendigung der eigentlichen analytischen Operation im Gasmessrohre wird das Reductionsrohr und das Druckrohr so eingestellt, dass das Quecksilber im Reductionsrohr auf 100 steht, dabei aber das Niveau mit demjenigen im Gasmessrohre in eine Wagrechte fällt. Wir haben nun in beiden Rohren die Gase unter genau gleichen Druck gebracht, und zwar ist dieser Druck ein solcher, dass das Volum dem der trockenen Gase bei 0° und 760 mm entspricht.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 29.
[2]) Chem. Ind. 1885, 163.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2533.

Diese Methode wird durch Erklärung der Figuren 1—3 deutlicher werden, welche einige besondere Fälle vorstellen, die aber noch erheblich vermehrt werden können. Das Gasmessrohr ist überall durch *A*, das Reductionsrohr durch *B* und das Druckrohr durch *C* bezeichnet. In Fig. 1 zeigt *A* ein gewöhnliches »Nitrometer« mit Anhängeflaschchen, statt dessen wir uns aber auch die Absorptionsapparate nach Doyère-

Fig. 1.

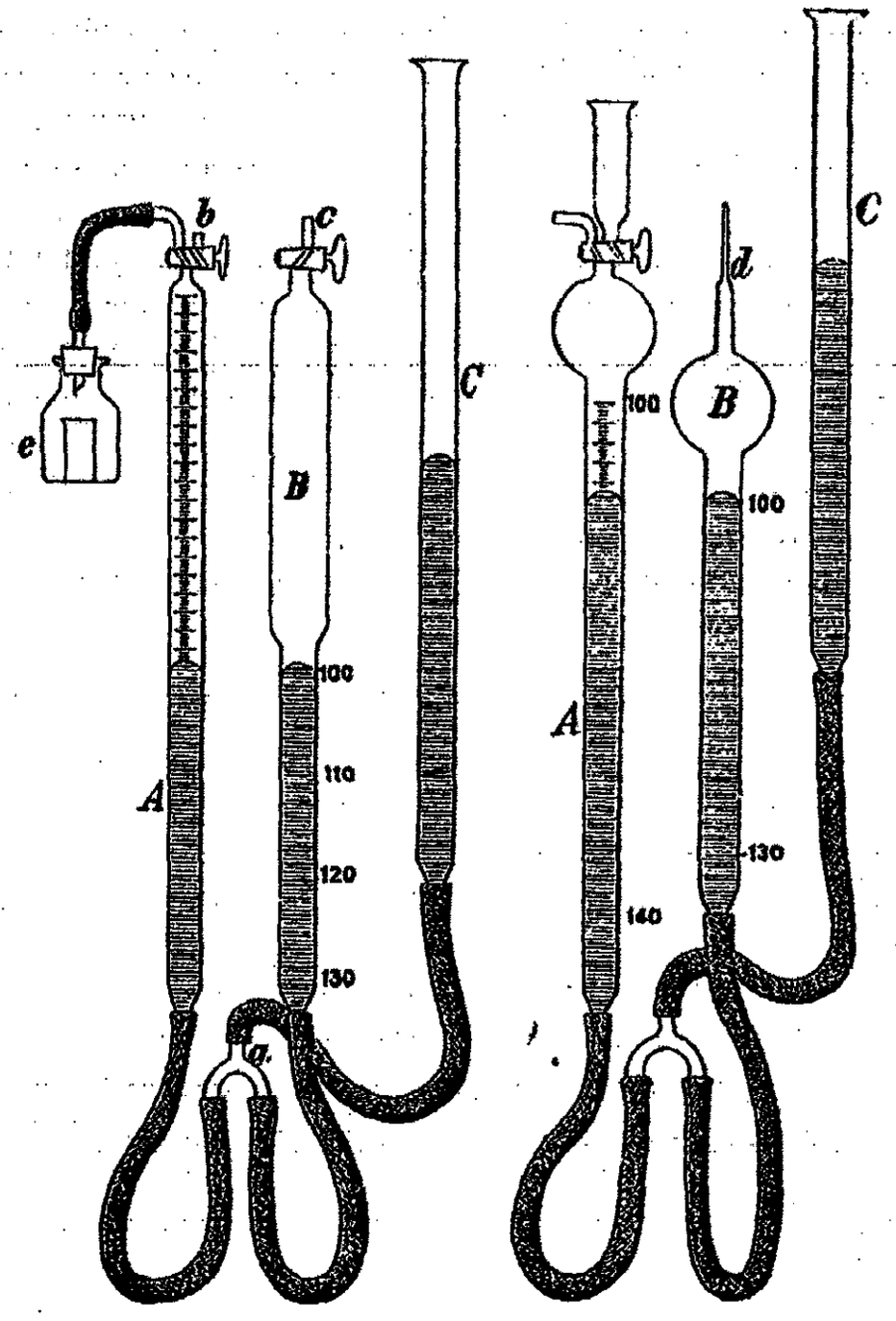


Fig. 2.

Hempel, oder beliebige andere gasanalytische Hilfsapparate angebracht denken können. Auch kann man selbstverständlich das Nitrometer zur Entwickelung von Gasen im Rohre selbst benutzen, oder kann andere Gase mittelst einer Gaspipette und dergl. in dasselbe nur zur Messung überführen. *B* ist der früher von Winkler und mir beschriebene Gasvolum-Reductionsapparat, dem man entweder eine cylindrische, oder, wie in Fig. 2, eine kugelförmige Erweiterung giebt;

unterhalb derselben findet sich der Theilstrich für 100 ccm, und ist die Theilung noch bis 130 ccm fortgesetzt.

Das Dreischenkelrohr *a* von Glas (oder Eisen) verbindet *A*, *B* und *C* mittelst sehr dickwandiger Kautschukschläuche. Der von mir benutzte Schlauch hat $4^1/_2$ mm Wanddicke und $4^1/_2$ mm Lichtweite, also $13^1/_2$ mm äusseren Durchmesser; man kann ihn leicht auf Röhren von über 10 mm Durchmesser aufziehen, auf denen er dann ohne Drahtschleifen hält, und dem Drucke des Quecksilbers vollständigen Widerstand bietet. Dieser Schlauch ist den mit Lampendochten (nach Hempel) oder mit Kupferdrähten überzogenen weit vorzuziehen.

Alle drei Rohre sind an einem soliden Stativ mittelst Klammern befestigt. Die Klammer von *A* kann für gewöhnliche Zwecke eine Schraubklammer sein; nur für das eigentliche, zum Schütteln bestimmte Nitrometer nimmt man besser auch hier eine starke Federklammer; jedoch wird die nitrometrische Operation besser an einem besonderen (ungetheilten) Apparat vorgenommen und das Gas nur zur Messung nach *A* übergeführt. *B* und *C* werden am besten von Federklammern gehalten, so dass man sie mit einiger Reibung auf- und abschieben kann, ohne dass sie von selbst hinuntergleiten.

In Fig. 2 sehen wir in *A* ein »Kugelnitrometer«, wie man es in solchen Fällen verwendet, wo grössere Gasvolume zu messen sind. Das »Reductionsrohr« *B* zeigt hier, statt des Hahnes *c*, eine zum Zuschmelzen bestimmte Capillare *d*.

Ich gebe natürlich diese beliebig zu variirenden Zusammenstellungen nur als Beispiele, wie man den Apparat, welchen ich im Ganzen der Kürze wegen als Gasvolumeter bezeichnen will, einrichten kann. Jeder, welcher ein Nitrometer und ein Winkler'sches oder Lunge'sches Gasreductions-Instrument besitzt, kann sich, wie man sofort ersieht, aus diesen für Zwecke der Gasanalyse oder gasvolumetrischer Methoden ein »Gasvolumeter« zusammensetzen, welches ja nur eine Combination beider eben erwähnter Apparate ist. Die Rohre *A* und *B* sollen übrigens möglichst gleiche Weite haben.

Zur ersten (einmaligen) Einstellung des Reductionsrohrs *B* werden die Hähne *b* und *c*, bezw. die Capillare *d*, geöffnet und wird Quecksilber in *C* eingegossen, selbstverständlich unter Vermeidung von Luftblasen. Zugleich führt man ein Tröpfchen Wasser ein, jedoch nicht so viel, dass die Quecksilberkuppe davon bedeckt würde, was die Ablesung sehr erschwert; die eingeschlossene Luft wird auch so mit Feuchtigkeit gesättigt sein. Nun beobachtet man (also ein für allemal) das Thermometer und Barometer, zieht von dem Stande des letzteren die der Ausdehnung des Quecksilbers (1—3 mm) und die der Tension des Wasserdampfes bei der Beobachtungstemperatur entsprechende Höhe ab und berechnet nun, auf welches Volum 100 ccm eines Gases bei diesen Temperatur- und Druckbedingungen ausgedehnt

werden würden. (In dem seltener vorkommenden Falle, wo Gase im trockenen Zustande, z. B. Stickoxyd nach Crum's Methode über Schwefelsäure, gemessen werden müssen, bringt man in das Reductionsrohr *B* nicht Wasser, sondern ein Tröpfchen concentrirte Schwefelsäure ein, und unterlässt dann die Subtraction der Wasserdampf-Tension vom Barometerstande.) Nun hebt oder senkt man das Druckrohr *C*, bis die Quecksilberkuppe in *B* auf der Zahl steht, welche die Ausdehnung von 100 ccm trockener Luft von 0^0 und 760 mm auf die Tagesbedingungen von Temperatur und Luftdruck, bezw. Wasserdampf-Spannung anzeigt und schliesst den Hahn *c*, oder schmilzt die Capillare *d* zu. Man hat nun ein für allemal eine bestimmte Menge Luft eingesperrt, welche, wenn die Temperatur $= 0^0$ und der Luftdruck 760 mm wäre, im trockenen Zustande das Volum = 100 ccm annehmen muss. Damit sich dieser Zustand dauernd erhält, ist es allerdings bei Fig. 1 und 3 nöthig, dass der Hahn *c* vollkommen schliesst. Wenn derselbe eingefettet ist, und man die obere Ausgangsröhre mit Quecksilber und dann mit einer Gummikappe oder sonst verschliesst, so wird dies meist schon genügen; noch besser wird man einen der neueren, speciell für solche Fälle berechneten Hähne (von Greiner & Friedrichs, oder Geissler & Miescher u. s. w.) anwenden. Es scheint auf den ersten Blick, als ob die Capillare *d* in Fig. 2 doch grössere Sicherheit gewähre; aber ich ziehe doch einen Hahn vor, da es immerhin vorkommen kann, dass durch ein Versehen etwas Gas nach *B* hineingelangt, oder sonst etwas vorfällt, was den Zustand ändert, und da man bei Vorhandensein eines Hahnes jederzeit den Fehler wieder corrigiren kann, was bei der Capillare nur wenige Male durch Abbrechen und Wiederzuschmelzen angeht. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass man sich jederzeit überzeugen kann, ob noch alles in Ordnung ist, indem man eine Thermometer- und Barometerbeobachtung macht und beobachtet, ob das Niveau des Quecksilbers in *B* bei Gleichstellung mit demjenigen in *C* auf der berechneten Zahl steht. Das ist aber nur hin und wieder nöthig; principiell dient jene einmalige Berechnung und Einstellung für unzählige wirkliche Analysen.

Zur Ausführung einer Analyse wird jedesmal die betreffende Operation in ganz gewöhnlicher Art mit dem Gasmessrohr *A* und dem Druckrohr *C* vorgenommen, ohne dass man sich um das Reductionsrohr *B* kümmert; nur darf in diesem das Quecksilber nie bis unter das Schenkelrohr *a* sinken, was nur bei einem groben Versehen vorkommen kann. Nach beendigter Entwickelung des Gases und, wo es sich erwärmt hat, Abkühlung desselben auf Zimmertemperatur, stellt man die Röhren *B* und *C* so, dass das Quecksilber in *B* auf den Theilstrich 100 kommt. Am besten stellt man *B* gleich so, dass die Zahl 100 etwas höher als das Quecksilberniveau in *A* kommt, und hebt *C*,

bis das Quecksilber in *B* den Strich 100 berührt. Nun zieht man am besten gleichzeitig die Röhren *B* und *C* in ihren Federklammern herunter, bis die Niveaus in *A* und *B* vollkommen gleich stehen. Diese Beobachtung wird sehr erleichtert, wenn beide Röhren sich dicht neben einander befinden, und man auf einen Fensterrahmen, eine Mauerschicht u. dergl. mehr als Horizontallinien visiren kann. Selbstredend kann man auch feinere Vorrichtungen zur Beobachtung der Niveaus anbringen. Meist braucht es noch eine kleine Verschiebung, um der Forderung zu genügen, dass die Niveaus in *A* und *B* völlig gleich sind, und dabei *B* auf 100 steht; aber dies ist bei der beschriebenen Art des Vorgehens äusserst leicht und in wenigen Secunden auszuführen. Durch diese mechanische Einstellung hat man nun selbstverständlich in beiden Röhren, *A* und *B*, das eingeschlossene Gas in genau gleicher Weise comprimirt, hat also in *A* genau wie in *B* das Gas auf das Volum gebracht, welches es im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm einnehmen würde, und erfährt dieses Volum durch blosse Ablesung in *A*, ohne irgend welche Rechnung, und ohne Beobachtung von Thermometer und Barometer.

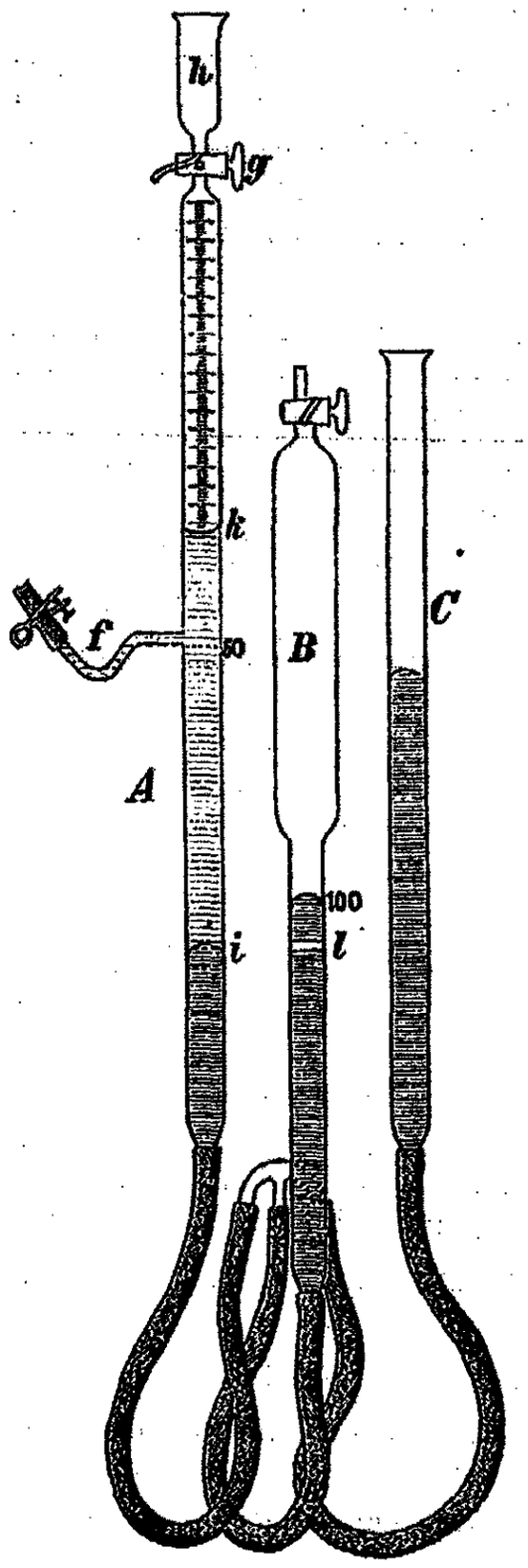
Hierbei ist allerdings angenommen, dass die Temperatur der Röhren *A* und *B* die gleiche sei; aber dies wird doch unter gewöhnlichen Umständen, bei Vermeidung grober Fehler (wie etwa einseitiger Bestrahlung durch eine Gasflamme u. dergl.) genau genug zutreffen. Für ganz genaue Beobachtungen könnte man die Röhren *A* und *B* mit Wassermänteln umgeben, was aber für alle gewöhnlicheren Fälle durchaus entbehrt werden kann.

Es ist noch der besondere Fall zu betrachten, wo man, wie bei Bestimmungen von Kohlensäure, Ammoniakstickstoff, activem Sauerstoff des Braunsteins, Chlorkalks u. s. f. ein Gas in einem besonderen Fläschchen *e* (Fig. 1) entwickelt, welches Luft nach *A* hinüberdrängt. In diesem Falle stellt man zuerst die Niveaus in *A* und *C* auf die gleiche Ebene ein und hat ja jetzt in *A* ein Volum, welches dem in *e* entwickelten Gase bei der Tagestemperatur und dem Tagesdruck entspricht. Nun schliesst man den Hahn *b* und comprimirt, wie vorhin beschrieben, um die Reductionsrechnung durch die mechanische Einstellung von *B* und *C* zu ersetzen.

Fig. 3 stellt einen anderen besonderen Fall vor, welcher für wissenschaftliche Chemiker wohl grösseres Interesse besitzen dürfte, nämlich die Anwendung meines »Gasvolumeters« zur Stickstoffbestimmung bei organischen Elementaranalysen. Hier wird das Rohr *A* länger als sonst gemacht und in seiner Mitte mit dem gewöhnlichen Ansatze *f* zum Einleiten von Kohlensäure und Stickstoff versehen. Der Hahn *g* ist am besten so gestaltet, wie bei meinen früheren Nitrometern, also so, dass man *A* mit dem Becher *h*,

oder vermittelst der axialen Bohrung des Hahnschlüssels, entweder *A* oder *h* mit der äusseren Luft verbinden kann. *A* enthält vom Hahne bis gerade unter dem Ansatz *f* 50 ccm, und ist soweit in ccm (oder, wie wir sehen werden, auch anders) eingetheilt, von da bis zum unteren Ende ist noch ein wenig mehr als 50 ccm Raum. Zum Beginn der Operation hebt man *C*, bis das Quecksilber in *A* bis an den Hahn *g* kommt, giesst Kalilauge in den Becher *h* und saugt von dieser durch Senken von *C* so viel ein, dass sie ungefähr auf dem Theilstrich 50 steht. Nun schliesst man den Hahn *g* und führt die Verbrennung ganz wie gewöhnlich aus, wobei, wie immer, die zuerst durch die Kohlensäure verdrängte Luft durch augenblickliches Oeffnen von *g* entfernt wird. Selbstredend muss man während der Verbrennung durch allmähliches Senken von *C* Sorge tragen, dass kein Ueberdruck entsteht. Zuletzt schliesst man *f* ab und comprimirt die Gase in *A* und *B* durch Heben von *C* auf den Normalzustand wie früher. Hier muss jedoch etwas anderes beobachtet werden. Erstens muss man zur Befeuchtung in *B* nicht Wasser, sondern ein Tröpfchen der in *A* angewendeten Kalilauge nehmen. Zweitens, was viel wichtiger ist, muss man auf die Laugenschicht in *A* Rücksicht nehmen. Man darf natürlich das Quecksilberniveau in *B* weder auf das Quecksilberniveau *i* noch auf das Laugenniveau *k* in *A* einstellen, sondern nur so, dass in *B* das Quecksilber um gerade soviel höher als *i* steht, also hinreicht, um die Höhe der Laugensäule *ik* zu compensiren. In der Praxis macht sich dies äusserst leicht, wenn man zur Beschickung des Apparates jedesmal dieselbe Menge Lauge, also, wie oben angezeigt, 50 ccm. und dieselbe Concentration verwendet. Am bequemsten macht man

Fig. 3.



die Lauge = 1.36 spec. Gew., also $^1/_{10}$ von dem des Quecksilbers, misst die Länge des eingetheilten Raumes *A* zwischen 0 und 50 ccm, und macht in *B* für ein Zehntel dieser Länge eine Marke, etwa durch Aufkleben eines Papierstreifens, wie bei *l* angedeutet. Bei der letzten Einstellung operirt man dann so, dass das Quecksilber in *B* auf 100, dasjenige in *A* aber auf derselben Horizontale, wie die Marke *l* steht, was natürlich ebenso leicht und schnell angeht, als wenn man das Niveau *i* auf den Punkt 100 in *B* einzustellen hätte. In der Praxis zeigt sich alles dies von äusserster Einfachheit und verlangt nicht die mindeste Vorübung.

Nach erfolgter Ablesung öffnet man den Hahn *g* in der Art, dass die Lauge durch die Seitenbohrung nach aussen fliesst, saugt durch *h* neue Lauge ein und ist sofort zu einer neuen Verbrennung gerüstet. Bei jedesmaliger Erneuerung der Lauge, welche durch die beschriebene Einrichtung eine so höchst einfache Sache ist, genügen 50 ccm vollständig für Absorption der Kohlensäure. Uebrigens kann man auch bei der Verbrennung den Stickstoff in einem Städel'schen Apparat u. dergl. auffangen und ihn dann vermittelst eines oben aufgesetzten Knierohres in ein »Gasvolumeter« gewöhnlicher Construction (Fig. 1) überführen, wo dann keine Compensation für das Laugenvolum nöthig ist.

Man kann nun aber die Rechnung noch weiter vereinfachen, wenn man über der 50 ccm bezeichnenden Marke nicht eine Eintheilung in Cubikcentimeter, sondern statt derselben Theilstriche für je $\frac{1}{1.254} = 0.798$ ccm (mit Untertheilung in $^1/_{10}$) anbringt, von denen jeder direct ein mg Stickstoff anzeigt. Natürlich kann man auch beide Eintheilungen neben einander anbringen. Man kann also mit meinem Apparate unmittelbar nach Beendigung einer Verbrennung und Abkühlung des Gases ohne alle und jede Rechnung den entwickelten Stickstoff in Milligramm und Zehntel derselben ablesen, ohne sich um Thermometer und Barometer zu kümmern.

Selbstverständlich kann man auch für andere Zwecke, bei denen immer eine und dieselbe analytische Operation mit einem bestimmten Apparate ausgeführt werden soll, die Gasmessröhren statt einer Eintheilung in ccm mit einer solchen versehen, welche gleich Gewichtstheile oder bei Anwendung bestimmter Mengen von Substanz gleich Procente anzeigt.

So kann man also für die Bestimmung von Kohlensäure in Knochenkohle oder Kalkstein u. s. w., für diejenige des Ammoniaks mit Bromnatron, für diejenige des Chlors nach meiner Wasserstoffsuperoxydmethode und beliebige andere Fälle dem Praktiker noch mehr Rechnungen und Zeit ersparen. Ich behalte es mir vor, das

in meinem »Gasvolumeter« enthaltene Princip in dieser und anderen Richtungen weiter auszubilden, sowie auch Verbesserungen der hier nur schematisch dargestellten Instrumente in Einzelheiten anzubringen, bin aber für jede Anregung von Fachgenossen dabei dankbar. Es sei ausdrücklich bemerkt, dass meine Apparate nicht »zum Patent angemeldet« sind; vielmehr kann Jeder dieselben aus den schon jetzt überall käuflichen und in den Händen vieler Fachgenossen befindlichen Nitrometern und Gasreductionsinstrumenten selbst zusammensetzen. Uebrigens hat sich Hr. C. Desaga in Heidelberg bereit erklärt, beliebige Zusammenstellungen von »Gasvolumetern«, wie auch die in Fig. 3 gezeigten Stickstoffapparate zu liefern.

Zürich, den 11. Februar 1890.

65. H. Kiliani und G. Düll: Ueber die Darstellung von Lävulosecarbonsäure.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um das bisher nicht untersuchte Verhalten der Lävulosecarbonsäure zu Oxydationsmitteln studiren zu können, mussten wir diese Säure in grösserer Menge darstellen, deren Gewinnung aber nach dem früher angegebenen Verfahren[1]) ziemlich mühsam, umständlich und kostspielig erschien. Wir waren deshalb bestrebt, vor Allem die Darstellung der Lävulosecarbonsäure entsprechend zu verbessern, worüber in Folgendem Bericht erstattet werden soll.

Zunächst versuchten wir zur Isolirung der Säure ihr Phenylhydrazid zu benutzen nach der Methode von E. Fischer und Passmore[2]). Aber selbst bei Anwendung von ganz reiner Lävulosecarbonsäure erhält man aus deren zehnprocentiger wässriger Lösung, welche mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt worden war, weder bei einstündigem Erhitzen in kochendem Wasserbade, noch beim Erkalten und Stehenlassen eine Ausscheidung; erst nachdem man zum Syrup verdampft hatte, bildete sich im Laufe von einigen Tagen ein dicker Krystallbrei. Die auf Thon getrocknete und aus heissem Alkohol umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 162° und zersetzt sich bei 188°; nach der Analyse besteht sie thatsächlich aus dem gesuchten Phenylhydrazid, welches aber merkwürdiger Weise die charakteristische

[1]) Diese Berichte XVIII, 3070; XIX, 221, 1914.
[2]) Diese Berichte XXII, 2728.

Färbung mit Eisenchlorid nicht in schwefelsaurer, sondern in wässriger Lösung giebt. Nach den bei den übrigen Zuckerarten gemachten Erfahrungen sollte man nun erwarten, dass der dunkelrothe Syrup, in welchen sich das krystallisirte Lävulosecyanhydrin beim Stehen verwandelt, wenigstens zu 50 pCt. aus dem Ammonsalze der entsprechenden Carbonsäure besteht und dass man letztere nach Entfernung des Ammoniaks mit Hülfe des beschriebenen Hydrazids daraus müsste abscheiden können. Dies ist uns aber nicht gelungen; offenbar verhindern die in grosser Menge vorhandenen schmierigen Producte die Krystallisation des an und für sich nicht so leicht gewinnbaren, relativ leicht löslichen Hydrazids.

Demnach musste das Princip der alten Methode — Darstellung von reinem Cyanhydrin und Verseifung desselben durch Salzsäure — beibehalten werden und war die gewünschte Verbesserung lediglich in den Einzelheiten der Ausführung zu suchen. Wir haben nun gefunden, dass die Darstellung hauptsächlich in zwei Punkten mit grossem Vortheile abgeändert werden kann, 1. indem man den nöthigen Lävulosesyrup genau nach der Vorschrift von Hönig[1]) bereitet, aber so, dass derselbe noch 25—30 pCt. Wasser enthält, und 2. indem man die Hauptmenge der zur Verseifung verwendeten Salzsäure einfach durch Eindampfen entfernt. Wir können demnach jetzt das folgende Verfahren empfehlen:

Man vermischt je 10 bis 20 g des hellgelben Zuckersyrups von der angegebenen Concentration mit der äquivalenten Menge einer ca. 50procentigen Blausäure, fügt einen Tropfen verdünnten Ammoniaks (und falls man schon etwas Cyanhydrin besitzt, einige Körnchen von letzterem) hinzu und stellt die luftdicht verschlossene Flasche sofort in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation des Cyanhydrins; sobald die Mischung völlig erstarrt ist, was ½—1 Stunde Zeit beansprucht, übergiesst man dieselbe mit 92procentigem Alkohol, zertheilt sie möglichst durch Glasstab und Umschütteln, saugt ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Bei gut geleiteter Operation erhält man so das Cyanhydrin sofort als schneeweisse, nahezu chemisch reine Masse. Ist man zufällig verhindert, diese Reinigung der Substanz alsbald nach erfolgter Erstarrung vorzunehmen, so kann man durch energische Kühlung der Flaschen mit Eis wenigstens für einige Stunden die sonst äusserst rasch beginnende und in wenigen Minuten vollendete Zersetzung des Cyanhydrins hintanhalten. Im gereinigten und trockenen Zustande verträgt dasselbe ganz gut monatelange Aufbewahrung über Schwefelsäure.

---

[1]) Monatshefte 1888, S. 562.

Zum Zweck der Verseifung werden je 10 g Cyanhydrin mit 20 g bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure übergossen; nach beendigter Salmiakabscheidung läßt man noch 2 Stunden stehen, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und verdampft auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup. Hierbei werden die Verunreinigungen, ganz besonders aber die regenerirte Lävulose unter Ausscheidung von Huminsubstanz zerstört. Nach Auflösung des Rückstandes in Wasser verdampft man abermals und wiederholt dies eventuell zum dritten Male, bis die Salzsäure möglichst entfernt ist. Schliesslich wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit überschüssigem Barythydrat versetzt und eingedampft. Nach völliger Entfernung des Ammoniaks sättigt man mit Kohlensäure, entfärbt möglichst mit Thierkohle, fällt das Baryum durch Schwefelsäure und endlich den geringen Rest der Salzsäure durch Silberoxyd. Das Filtrat von Chlorsilber wird zum Syrup verdampft, welcher besonders beim fleissigen Umrühren und nach Zusatz einer Spur von krystallisirtem Lävulosecarbonsäurelacton innerhalb weniger Stunden völlig erstarrt, ein Resultat, welches bei dem alten Verfahren erst nach wochenlangem Stehenlassen erzielt werden konnte. Für die meisten Zwecke dürfte das so gewonnene Material ohne Weiteres verwendbar sein; will man absolut reines Lacton darstellen, so verrührt man das Rohproduct mit starkem Alkohol, saugt ab und wäscht mit möglichst wenig Alkohol aus. Die Mutterlaugen enthalten aber dann sehr beträchtliche Mengen des Lactons und sind jedenfalls auf letzteres weiter zu verarbeiten.

Das reine Lacton der Lävulosecarbonsäure (und auch jenes der Dextrosecarbonsäure) giebt auf Zusatz von wässrigem Ammoniak ein hübsch krystallisirtes Derivat, dessen nähere Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird die Lävulosecarbonsäure in eine mehrbasische Säure verwandelt, welche in Form ihres krystallisirbaren Kalksalzes — allerdings nicht ohne erhebliche Mühe — isolirt werden kann und im Augenblicke von uns genauer untersucht wird.

München, im Februar 1890.

66. H. B. Hill und W. S. Hendrixson: Zur Constitution der Methylbrenzschleimsäure.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der Eine [1]) von uns ein Methylfurfurol, sowie auch die entsprechende Methylbrenzschleimsäure beschrieben. Später haben Maquenne [2]) und Bieler und Tollens [3]) in dem Fucusol von Stenhouse neben Furfurol dasselbe Methylfurfurol aufgefunden. Da derselbe Körper auch durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf den Isodulcit erhalten werden konnte, so hat Maquenne [4]) ihn als das δ-Methylfurfurol aufgefasst. Das Verhalten der Methylbrenzschleimsäure gegen wässeriges Brom hat uns zu demselben Schluss geführt. Bekanntlich wird die Brenzschleimsäure in wässeriger Lösung durch 2 Mol. Brom in den Fumarsäurealdehyd übergeführt. Aus der Methylbrenzschleimsäure dürfte man also die Bildung einer Aldehydsäure oder aber einer Ketonsäure erwarten, und im letzteren Falle müsste dieselbe wohl eine die Methylgruppe in der δ-Stellung enthaltende Brenzschleimsäure vorstellen. In der That haben wir auf diese Weise eine Ketonsäure von der Formel $C_5H_6O_3$ in befriedigender Ausbeute erhalten, welche auch in ihren Eigenschaften der von L. Wolff [5]) kurz beschriebenen Acetacrylsäure so nahe steht, dass wir an der Identität der beiden Säuren kaum zweifeln können. Da die Feststellung der Structur dieser Ketonsäure resp. die genauere Vergleichung derselben mit der Acetacrylsäure von Wolff einige Zeit in Anspruch nehmen wird, möchten wir vorläufig die bis jetzt gewonnenen Resultate veröffentlichen.

Von wässerigem Brom wird die Methylbrenzschleimsäure leicht unter Kohlensäureentwicklung angegriffen. Nach Zusatz von 2 Mol. Brom schüttelten wir die farblose wässerige Lösung mit Aether aus und krystallisirten das beim Abdestilliren des Aethers gewonnene Reactionsproduct zuerst aus siedendem Benzol und schliesslich aus heissem Wasser um. Auf diese Weise erhielten wir eine in breiten, flachen Nadeln krystallisirende, bromfreie Säure, welche constant bei 122 bis 123° schmolz. Sie löste sich leicht in Alkohol oder Aether, ziemlich leicht auch in siedendem Chloroform auf, in siedendem Benzol dagegen war sie schwerer löslich und in kaltem Benzol, Schwefelkohlen-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 607.
[2]) Compt. rend. 109, 571.
[3]) Diese Berichte XXII, 3062.
[4]) Compt. rend. 109, 603.
[5]) Diese Berichte XX, 426.

stoff oder Ligroïn fast unlöslich. Sie löste sich in etwa 15 Theilen kalten Wassers auf; von heissem Wasser wurde sie reichlich aufgenommen.

Eine Verbrennung ergab:

	Ber. für $C_5H_6O_3$	Gefunden
C	52.64	52.47 pCt.
H	5.26	5.35 »

Mit Brom bildet diese Säure ein in stark glänzenden Prismen krystallisirendes, bei 107—108° schmelzendes Additionsproduct, welches wir noch nicht analysirt haben. Nach Wolff schmilzt die Acetacrylsäure bei 125—125.5° und die aus derselben gebildete $\alpha\beta$-Dibromlävulinsäure bei 107—108°.

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Säure fällt das Silbersalz in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln nieder, welche sich auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak bedeutend vermehren. Das Salz lässt sich ohne alle Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren:

Die Analyse ergab:

	Ber. für $AgC_5H_5O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	48.89	48.81	48.78 pCt.

Auch mit Phenylhydrazin verbindet sich unsere Säure mit Leichtigkeit unter Bildung eines Hydrazons, welches mit der von Bender[1]) und Decker[2]) beschriebenen, bei 157° schmelzenden Phenylhydrazonacetacrylsäure in seinen Eigenschaften genau übereinstimmt. Es bildet kleine, gelbe Prismen, welche bei 156—157° schmelzen und sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure auflösen.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	64.71	64.52 pCt.
H	5.88	5.90 »
N	13.73	13.64 »

Harvard College. Cambridge, U. St. A., den 3. Februar 1890.

[1]) Diese Berichte XXI, 2494.
[2]) Diese Berichte XXI, 2937.

67. Robert Behrend: Zur Stereochemie stickstoffhaltiger Körper.

(Eingegangen am 10. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Gelegentlich meiner gemeinsam mit den Herren Leuchs und König ausgeführten Untersuchungen der Alkylderivate des Hydroxylamins, die ich demnächst ausführlich veröffentlichen werde, habe ich das β-Benzylparanitrobenzylhydroxylamin einmal aus β-Benzylhydroxylamin und Nitrobenzylchlorid und dann aus β-Nitrobenzylhydroxylamin und Benzylchlorid dargestellt. Beide Basen schmolzen bei 125.5°—126.5° und erwiesen sich überhaupt als völlig identisch. Dagegen schienen die salzsauren Salze wesentliche Verschiedenheiten bezüglich der Krystallform und Löslichkeit aufzuweisen. Die letztere Beobachtung hat sich allerdings als irrig, beziehungsweise nicht maassgebend erwiesen; sie hat mich jedoch auf eine Vorstellung über die Natur des Stickstoffes geführt, welche in Anlehnung an die Anschauungen von van't Hoff und Wislicenus eine Erklärung der Isomerie der Benziloxime zu geben gestattet.

Die Vorstellung ist bereits vor längerer Zeit entwickelt und ich würde sie auch jetzt noch nicht veröffentlichen, wenn sie nicht von der von Hantzsch und Werner[1]) aufgestellten Hypothese wesentlich abwiche, und wenn nicht der Meinungsaustausch von jener Seite eröffnet wäre.

Ich schicke voraus, dass meines Erachtens bisher ausschliesslich die Oxime des Benzils durch die überaus gründlichen Untersuchungen von V. Meyer und Auwers hinlänglich bekannt sind, um zur Erörterung der vorliegenden Frage herangezogen zu werden.

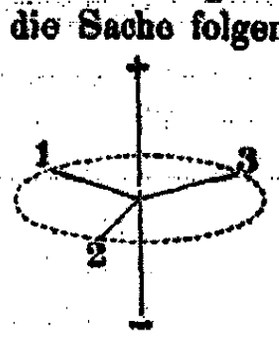
Ueber von vornherein festliegende Affinitätspunkte oder Affinitätsrichtungen mache ich keine Annahme; solche mögen vorhanden sein oder nicht; jedenfalls ist die Lage der mit dem Stickstoffatom verbundenen Radikale wesentlich mitbedingt durch die Anziehung oder Abstossung, welche die letzteren aufeinander ausüben.

Durch die Mittelpunkte der drei Atome oder Atomgruppen (beziehungsweise von deren Wirkungsbereich), welche im Ammoniak und dessen Substituten mit dem Stickstoff verbunden sind, kann man sich stets eine Ebene gelegt denken. Ob diese durch den Mittelpunkt des Stickstoffatoms geht oder nicht, lasse ich unberücksichtigt. Das Ammoniak vermag noch gleichzeitig ein positives und ein negatives Radikal zu binden. Ich nehme nun an, dass die Lage der Punkte, in denen sich diese Radikale anlagern, zu der erwähnten Ebene von vornherein fixirt ist, dass das Ammoniak mit anderen Worten einen

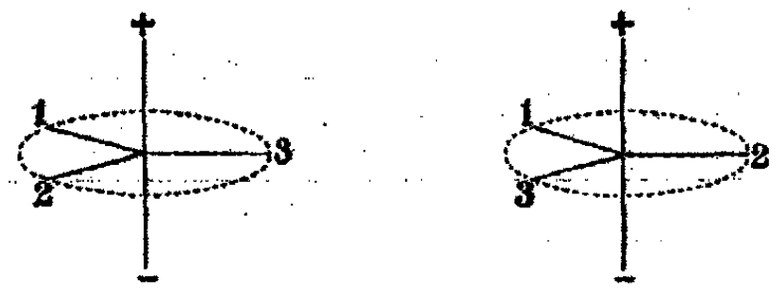
---

[1]) Diese Berichte XXIII, 11.

positiven und einen negativen Pol besitzt. Bildlich dargestellt, gestaltet sich die Sache folgendermaassen:



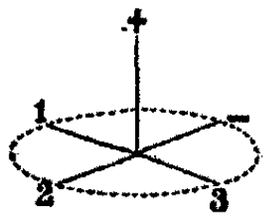
Ersetzen wir im Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Radikale (mit 1 und 3 bezeichnet), so sind zwei verschiedene Configurationen möglich.



Dieselben werden sich physikalisch vermuthlich wenig oder gar nicht unterscheiden, wenigstens bei der Annahme, dass eine Verschiedenheit nur dann zu Stande kommt, wenn die mit dem Stickstoff verbundenen Atome nicht zur Deckung gebracht werden können.

Dagegen werden sich die Salze dieser Ammoniakderivate zu einander verhalten, wie die beiden activen Weinsäuren. Wie bei jenen werden auf dem Wege der Synthese die beiden Substitute des Ammoniaks stets in gleicher Menge neben einander entstehen, sich aber vielleicht wie die Bestandtheile der Traubensäure durch Krystallisation ihrer Salze trennen lassen. Eine Reihe dahin zielender Versuche hat bis jetzt den erwünschten Erfolg nicht gehabt. Dieselben werden noch fortgesetzt.

Es ist freilich nicht ganz ausgeschlossen, dass, wenn einmal die Pole des Ammoniaks durch die entsprechenden Radicale gesättigt sind, sich ein neuer in beiden Fällen identischer Gleichgewichtszustand herstellt, wie nebenstehende Figur andeutet, in welcher die Ebene



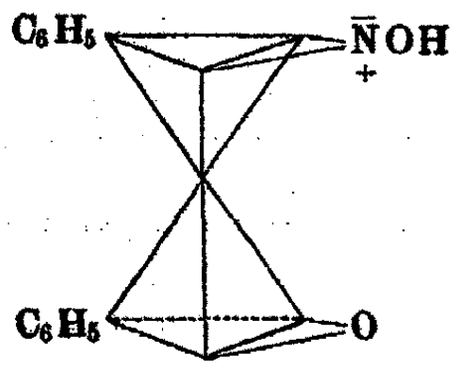
nicht dieselbe zu sein braucht, wie in den vorigen Figuren, ebensowenig wie der Schnittpunkt der Linien den Mittelpunkt des Stickstoffatoms andeuten soll. Für eine solche Umlagerung spricht die von V. Meyer und Lecco [1]) bewiesene Identität der einerseits aus Di-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 173.

äthylamin und Jodmethyl, andererseits aus Dimethylamin und Jodäthyl dargestellten Dimethyldiäthylammoniumbasen.

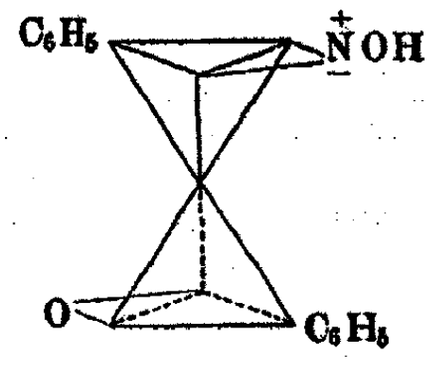
Die Isomerie der Oxime des Benzils erklärt sich, wenn man annimmt, dass die beiden nach van 't Hoff und Wislicenus frei beweglichen Kohlenstoffatome unter dem Einfluss der richtenden Kräfte der mit ihnen verbundenen Radicale sich in verschiedene Gleichgewichtslagen einstellen. Welches die betreffenden Lagen sind, lässt sich erst dann sagen, wenn wir über die Anziehungskräfte, die zwischen diesen Radicalen wirksam sind, Bestimmtes wissen werden, uns genügt vorläufig festzustellen, dass für das Benzilmonoxim zwei, für das Dioxim drei verschiedene Lagen möglich sind. Nicht ohne Willkürlichkeit versuche ich daher die räumliche Anordnung durch Bilder zu versinnlichen, indem ich das Sauerstoffatom als stark negativ, das Phenyl als schwach positiv annehme.

I.



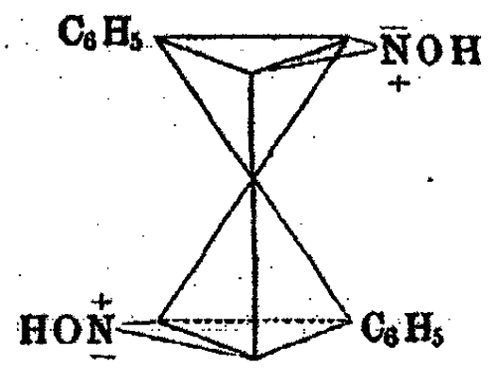
α-Monoxim.

II.



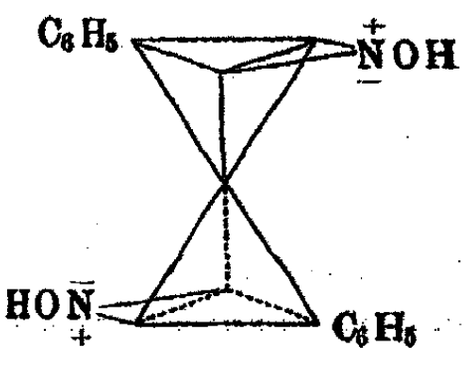
γ-Monoxim.

III.



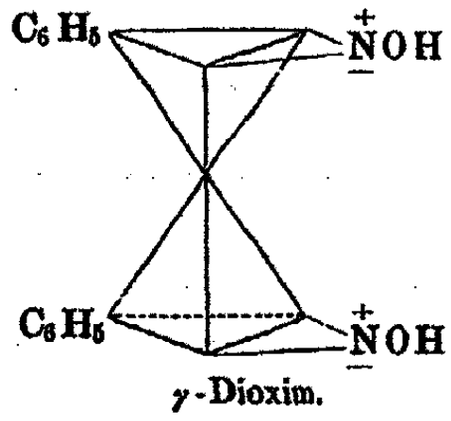
α-Dioxim.

IV.



β-Dioxim.

V.



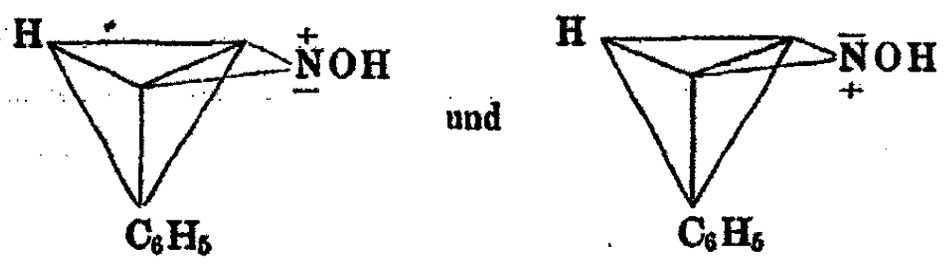
γ-Dioxim.

Den einzelnen Formeln ist der Name desjenigen Oxims zugefügt, dessen Eigenschaften am besten durch die betreffende Formel versinnlicht werden. Ich bemerke nochmals, dass man bei anderen Annahmen über den elektrochemischen Charakter der einzelnen Radicale mit derselben Berechtigung auch andere Bilder wählen kann, immer aber wird man nur zwei Formeln für das Monoxim und drei für das Dioxim erhalten, und darauf kommt es zunächst allein an. Als unhaltbar wird die ganze Auffassung in dem Augenblick nachgewiesen sein, in welchem man zeigen kann, dass alle denkbaren Combinationen den Thatsachen widersprechen, d. h. mit den Eigenschaften der Oxime nicht in Einklang zu bringen sind. Dazu werden aber wohl erst genauere Kenntnisse über den elektrochemischen Charakter der einzelnen Radicale nöthig sein; vielleicht geben diese Ausführungen eine erneute Anregung zur Prüfung desselben.

Die hier entwickelte Vorstellung kommt übrigens auf eine schon von V. Meyer und K. Auwers aufgestellte Ansicht heraus[1]), nur dass jene Forscher den Grund der Gruppirung der Kohlenstoffsysteme im Kohlenstoffatom suchen, während ich die Ursache in der richtenden Wirkung der mit jenen verbundenen Radicale finde.

Meine Anschauung steht in völliger Uebereinstimmung mit den durch die Veröffentlichungen von Wislicenus wohl allgemein geläufig gewordenen Ansichten über die Kräfte, mit welchen sich nicht direct mit einander verbundene Atome anziehen. Sie erklärt ferner in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von V. Meyer und K. Auwers[2]), weshalb nur solche Ketone verschiedene structuridentische Oxime bilden, in denen die Oximidgruppe mit einem von zwei frei beweglichen Kohlenstoffatomen verbunden ist.

Da das Phenanthrenchinon keine stereochemisch verschiedenen Oxime liefert, so dürfte es auch unwahrscheinlich sein, dass der Benzaldehyd solche giebt. Die Verschiedenheit der Atomgruppirung



und

dürfte zu geringfügig sein, um in leicht erkennbaren Unterschieden der physikalischen Eigenschaften ihren Ausdruck zu finden.

Der Ansicht Goldschmidt's[3]), dass die beiden Benzaldoxime nicht structurverschieden sein können, der auch Hantzsch und

---

[1]) Diese Berichte XXI, 784 und XXII, 705.
[2]) Diese Berichte XXII, 1985.
[3]) Diese Berichte XXII, 3112.

Werner beigetreten sind, vermag ich mich vorläufig nicht anzuschliessen. Für die Beurtheilung der Constitution von Körpern, welche so leicht Umlagerungen erfahren, und zwar nicht nur bei Gegenwart von Wasser, wie die Benziloxime, dürften die Beweise Goldschmidt's doch noch nicht bindend sein, zumal wenn noch so umwandlungsfähige Körper herangezogen werden wie das Carbanil.

Dass sich die besprochene Vorstellung auch auf die Benzhydroxamsäuren anwenden lässt ist leicht ersichtlich, doch halte ich diese Frage noch nicht für spruchreif. Ebenso könnten bei den isomeren Azo- und Azoxykörpern Janovsky's noch andere Verhältnisse in Frage kommen.

Leipzig, den 7. Februar 1890.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

---

68. A. Hilger und Heinrich Haas: Ueber die Trennung und quantitative Bestimmung von Zinn und Titan mit specieller Berücksichtigung der Silicatanalyse.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

[Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Das gleichzeitige Vorkommen der Zinn- und Titansäure in Silicaten, besonders dem Glimmer, und die damit im natürlichen Zusammenhang stehende Verbreitung dieser beiden Metalloxyde in den krystallinischen Gesteinen sind feststehende Thatsachen, welche Denen, welche sich mit chemisch-mineralogischen und geologischen Fragen beschäftigen, bei der Durchführung der nöthigen chemisch-analytischen Arbeiten manche Mühe und Störung bringen können, da es sich in solchen Fällen vielfach nur um Bestimmung geringer Mengen dieser beiden Körper handelt. Es war besonders eine grössere Arbeit über die Granite des Fichtelgebirges[1]), von Herrn Fr. A. Böttiger durchgeführt, welche zur näheren Prüfung der bestehenden Trennungs-

[1]) Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium f. angew. Chemie von A. Hilger 1889, I. Heft, S. 1. München. M. Rieger's Verlag.

methoden von Zinnsäure und Titansäure und deren Verwerthung für die Silicatanalyse aufforderte.

Ohne auf die Einzelheiten der ausgedehnten, langwierigen, mühsamen Versuche einzugehen, welche hier nothwendig waren, um ein Ziel zu erreichen, seien hier nur die Thatsachen und Methoden festgestellt, welche für die analytische Praxis beachtenswerth erscheinen.

Als zweckmässigste Trennungsmethode der Zinnsäure von Titansäure wurde jene erkannt, welche sich auf die Thatsache gründet, dass Gemenge von Zinnsäure und Titansäure bei schwacher Rothgluth im Wasserstoffstrome in der Weise reducirt werden, dass Zinnsäure in Metall umgewandelt wird, Titansäure nicht, und das reducirte Metall leicht mit 20 pCt. Salzsäure aus diesem Gemenge gelöst werden kann, ohne dass Titan in Lösung übergeht.

Die Einzelheiten dieser Trennung sind folgende:

Das Gemenge von Zinnsäure und Titansäure wird in einem schwer schmelzbaren 15—20 cm langen Glasrohre bei schwacher Rothgluth unter Anwendung eines einfachen Bunsen'schen Brenners im Wasserstoffstrome circa $^1/_4$ Stunde geglüht und in diesem Gasstrome erkalten gelassen.

Hierauf wird diese reducirte Masse mit wenig Wasser, event. mit Anwendung einiger Tropfen Salzsäure, in ein Becherglas gespült, mit 30 ccm 20procent. Salzsäure übergossen und $^1/_2$ Stunde unter Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit im gelinden Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrirt. Aus dem schwach sauren Filtrate wird das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelzinn mit Ammonacetat enthaltendem Wasser gewaschen, hierauf abermals im Wasserstoffstrome reducirt und endlich dann das reducirte Zinn mit Hülfe von Salpetersäure in Zinnsäure umgewandelt und als Zinndioxyd gewogen.

Der Inhalt des Filters, nach der Behandlung mit Salzsäure erhalten, das Titan einschliessend, wird sammt Filter verbrannt, geglüht und mit der zehnfachen Menge Kaliumcarbonat im Platintiegel geschmolzen. Die Schmelze wird mit circa 200 ccm Wasser aufgeweicht, bis zur Lösung des sauren Kaliumtitanates allmälig tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, hierauf mit festem Natriumcarbonat neutralisirt, abermals 2 g concentr. Schwefelsäure zugegeben und nun, nachdem das Gesammtvolumen der Flüssigkeit auf 400 ccm gebracht ist, 6 Stunden im Kochen erhalten. Sämmtliche Titansäure wird abgeschieden, welche nach Filtration, Auswaschen, Glühen endlich als Titandioxyd gewogen wird.

Unter diesen Vorsichtsmaassregeln gelang stets die Scheidung der beiden Sauerstoffverbindungen, und besonders die vollkommene Ab-

scheidung der Titansäure, wie folgende Uebersicht gewonnener Resultate beweist:

Angewendet		Gefunden	
SnO_2	TiO_2	SnO_2	TiO_2
0.0665	0.0327 g	0.0650	0.0322 g
0.0921	0.0425 »	0.0912	0.0393 »
0.0585	0.0411 »	0.0584	0.0400 »
0.0673	0.0601 »	0.06725	0.0592 »
0.0723	0.0502 »	0.0721	0.0470 »
0.0704	0.0482 »	0.0703	0.0455 »

Nachdem hiermit die Bedeutung und Zuverlässigkeit der oben geschilderten Trennungsmethode der Zinn- und Titansäure bewiesen war, wurden nun zinn- und titanenthaltende Silicate in Untersuchung gezogen, um einen Weg festzustellen, welcher gestattet, die Abscheidung von Zinn und Titan womöglich im bei Silicaten ja meistentheils nöthigen Flussäureaufschluss durchzuführen.

Folgendes Verfahren hat sich auf Grund eingehender Versuche als sehr zweckmässig bewiesen:

5—10 g des fein gebeutelten Minerales werden in einem geräumigen Platintiegel oder noch besser in einer Platinschaale mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) versetzt, bis dünnflüssige Beschaffenheit eingetreten ist, und nun unter allmäligem Zusatz von rauchender Flusssäure bis zur vollständigen Beseitigung der Kieselsäure behandelt, wobei besonders hohe Temperaturen zu vermeiden sind. Ist die Zersetzung des Minerals vollständig und die Flusssäure verflüchtigt, so wird die Masse im Wasserbade bis zu einer breiigen Masse gebracht, hierauf mit Wasser in ein Becherglas (oder besser in Porzellankasserole) gebracht, mit Kalium- oder Natriumhydroxyd neutralisirt, mit 2 g concentr. Schwefelsäure versetzt, das Gesammtvolumen mit Wasser auf 400 ccm gebracht und 6 Stunden ununterbrochen im Kochen erhalten. Die vorhandenen Mengen von Zinn- und Titansäure werden hierbei vollkommen im Hydratzustande zur Abscheidung gebracht, vorausgesetzt, dass die Mengen der concentr. Schwefelsäure nicht willkürlich gewählt werden, man sich überhaupt an das Verfahren strenge hält. In dem sich hierbei bildenden Niederschlage, welcher im höchsten Falle noch etwas Eisen enthalten kann, wird die Scheidung von Zinn und Titan in der bereits genau festgestellten Weise vorgenommen. Das Filtrat von diesem Niederschlage dient zur Bestimmung der übrigen Silicatbestandtheile.

Die Titansäure, welche auf diese Weise aus den Silicaten abgeschieden wird, zeigt nur hie und da eine Beimengung von Eisenoxyd,

welches aber sehr leicht dadurch beseitigt werden kann, dass man den Reductionsprocess im Wasserstoffstrome wiederholt und nochmals mit 20procent. Salzsäure auskocht. Die dann zurückbleibende Titansäure ist stets eisenfrei.

Erlangen, im Februar 1890.

---

69. A. Hilger und O. Buchner: Zur chemischen Charakteristik der Bestandtheile des isländischen Mooses.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Knop und Schnedermann [1]) haben sich zunächst eingehend mit der Isolirung und dem Studium zweier Bestandtheile des isländischen Mooses beschäftigt, der Lichestearinsäure und Cetrarsäure, über welche früher von Herberger [2]), Bolley [3]) und Anderen gearbeitet worden war. Die Lichestearinsäure, welcher Strecker auf Grund der Analysen von Knop und Schnedermann die Formel $C_{14}H_{24}O_3$ und deren Salzen $C_{14}H_{23}MO_3$ zuweist, bildet weisse, lockere, aus perlglänzenden Blättchen bestehende Massen, ohne Geruch, von kratzendem, aber nicht bitterem Geschmack, Schmelzpunkt 120°, in Alkohol löslich.

Die Cetrarsäure, $C_{18}H_{16}O_8$, bildet ein schneeweisses, lockeres Gewebe von glänzenden, haarfeinen Nadeln, in Alkohol löslich. Reichlich zu Gebote stehendes Material, isländisches Moos (Cetraria islandica) gab Veranlassung, die Darstellung dieser beiden Körper, sowie die chemische Charakteristik derselben weiter zu verfolgen.

Lichestearinsäure.

In Betreff der Darstellung dieses Körpers wurde folgender Weg der Arbeit als der zweckmässigste erkannt.

Die Flechte wird zerkleinert zu grobem Pulver, mit Petroleumäther vollkommen extrahirt und dieser Auszug durch Abdestilliren zur Trockne gebracht. Der erhaltene Rückstand wurde mit siedendem Wasser angerührt und hierauf während des Siedens kleine Zusätze von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 55, 164.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 21, 137.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 54, 143 und 86, 50.

Natriumhydrocarbonat zugegeben und zwar mit der Vorsicht, dass ein Theil dieses Petroleumätherauszugrückstandes ungelöst bleibt. Die erhaltene Lösung wird siedendheiss filtrirt und hierauf mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Der erhaltene, noch stark gefärbte Niederschlag, welcher die Lichestearinsäure einschliesst, wird nach dem Abpressen zum Zwecke der Beseitigung der Feuchtigkeit durch wiederholtes Lösen und Umkrystallisiren aus Petroleumäther vom Farbstoffe vollkommen befreit, wobei auch die Anwendung von Thierkohle gute Dienste leistet. Endlich empfiehlt sich wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Die Lichestearinsäure bildet, auf diese Weise hergestellt, weisse, voluminöse Massen, welche vielfach aus sternförmig gruppirten kleinen Prismen bestehen, welch' letztere selten erhalten bleiben, allmählich in glänzende Blättchen zerfallen. Die Säure schmilzt bei 120°, ist löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol, Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure ergab in 3 Bestimmungen:

	I.	II.	III.	
C	64.34	64.68	64.68	pCt.
H	9.89	9.42	9.38	»
O	25.77	25.95	25.31	»

im Mittel:

C = 64.55, H = 9.56, O = 25.68 pCt.

Aus diesem Resultate lässt sich zunächst dies atomistische Verhältniss aufstellen:

C 5.38 H 9.56 O 1.60

Das Studium der Verbindungen dieser Säure führte zum Resultate, dass die Salze der Alkalien in Wasser löslich, die der übrigen Metalle darin unlöslich sind. Keines der Salze konnte krystallisirt erhalten werden.

Durch Vermischen der Natriumverbindung in wässeriger concentrirter Lösung mit Silbernitrat, Baryumacetat und Kupfersulfat gelang es leicht, die entsprechenden Metallverbindungen herzustellen, speciell das Baryum-, Silber, Bleisalz, in welchen die Mengen der vorhandenen Metalle festgestellt wurden. Das Silbersalz enthielt 21.70 pCt. Silber, das Bleisalz 20.09 pCt. Blei, das Baryumsalz 14.59 pCt. Baryum (sämmtliche Zahlen als Mittel zweier Bestimmungen).

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Säure führte zur Bildung eines Chlorides, welches bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig war, in der Kälte erstarrte.

Die Chlorbestimmungen lieferten einmal 8.51 pCt. Chlor, in einem zweiten Falle 8.28 pCt. Chlor.

Die Molecularformel $C_{43}H_{76}O_{13}$ darf auf Grund der gewonnenen Thatsachen angenommen werden.

Die Formel des Säurechlorides, $C_{41}H_{74}O_9{<}^{CO.Cl}_{CO.Cl}$ verlangt 8.5 pCt. Chlor (gefunden 8.2 und 8.51).

Die Formeln der Salze:

$C_{41}H_{74}O_9{<}^{CO.OAg}_{CO.OAg}$ verlangt 20.53 pCt. Ag (gefunden 21.7),

$C_{41}H_{74}O_9{<}^{CO.O}_{CO.O}{>}Ba$ verlangt 14.66 pCt. Ba (gefunden 14.59),

$C_{41}H_{74}O_9{<}^{CO.O}_{CO.O}{>}Pb$ verlangt 20.65 pCt. Pb (gefunden 20.09).

berechtigen zur Annahme, dass die Lichestearinsäure eine zweibasische Säure ist.

Acetylchlorid war ohne jede Einwirkung auf die Säure, oxydirende Einflüsse riefen Veränderungen hervor, welche besonders in der Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure Interesse bieten. Bei dieser Einwirkung treten starke weisse Nebel auf, welche unter Verbreitung eines unangenehmen Schweissgeruches sich im Wasser verdichteten, theilweise lösten und zwar mit saurer Reaction. Diese weissen krystallinischen Massen waren Caprinsäure, zeigten den Schmelzpunkt 30.8°, das hieraus hergestellte Barytsalz enthielt, nachdem dasselbe aus siedendem Alkohol umkrystallisirt war, 28.12 pCt. Baryum. (Caprinsaurer Baryt verlangt 28.64 pCt. Baryum.)

Die Lichestearinsäure lieferte daher bei der Oxydation Caprinsäure bei gleichzeitigem Auftreten von Kohlensäure.

Cetrarsäure.

Die Darstellung dieses Körpers aus dem isländischen Moos gelingt gut nach dem von Knop und Schnedermann gegebenen Verfahren, nur empfiehlt sich die Abänderung, den mit Salzsäure erhaltenen Niederschlag zum Zweck der Beseitigung der Lichestearinsäure mit Petroleumäther zu extrahiren und dann zur Beseitigung des Farbstoffes eine Mischung von gleichen Raumtheilen Aether und Terpentinöl anzuwenden.

Die Herstellung der Cetrarsäure in krystallinischem Zustande ist unmöglich. Dieselbe bildet ein weisses, bitter schmeckendes Pulver, in Wasser kaum löslich, löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether, Petroleumäther. Die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ist unmöglich, da sich die Substanz gegen 200° zersetzt.

Die Resultate zweier Elementaranalysen lassen das atomistische Verhältniss $C_5H_3O_2$ zu.

	I.	II.
C	59.47	59.59 pCt.
H	4.48	4.95 »
O	36.05	35.46 »

Untersuchungen des Silber- und Baryumsalzes geben das Recht, die Molecularformel, $C_{30}H_{30}O_{12}$, aufzustellen und diese Säure ebenfalls als eine zweibasische zu bezeichnen.

Das Silbersalz liefert 27.8 pCt. Silber (berechnet 27.13).

Das Baryumsalz 20.12 pCt. (berechnet 19.08).

Erlangen. Februar 1890.

---

70. A. Hilger und Fr. Brande: Ueber Taxin, das Alkaloïd des Eibenbaumes (Taxus baccata).

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Untersuchungen von Bujardin, Schroff, Lucas[1]) ist die Gegenwart eines narcotischen Stoffes in Blättern, Sprossen und Früchten des Eibenbaumes festgestellt, welcher von Lucas als Alkaloïd beschrieben wurde, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether. Marmé[2]) hat sich eingehend mit der Darstelluug des Alkaloïds beschäftigt, welche mit Erfolg in der Weise gelang, dass Blätter und Früchte wiederholt mit Aether behandelt wurden. Der ätherische Auszug wurde vom Aether durch Destillation befreit, der Rückstand wiederholt mit angesäuertem Wasser geschüttelt, diese sauren Auszüge mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet, in welchem Zustande er ein krystallinisches weisses Pulver von sehr bitterem Geschmack bildet, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe roth, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure lösen ohne Farbenänderung. Mit den meisten Alkaloïdfällungsmitteln giebt dasselbe amorphe Niederschläge. Platinchlorid und Goldchlorid veranlassen keine Fällungen. Es ist stickstoffhaltig, entwickelt Ammoniak mit Natronkalk und besitzt einen Schmelzpunkt bei 80°. In den Blättern ist Taxin reich-

---

[1]) Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 1882, S. 327.

[2]) Medicinisches Centralblatt 14, 97.

licher enthalten, als in den Samen. Die Darstellungsmethode von H. Lucas[1]) bietet keine beachtenswerthen Vortheile.

D. Amato und A. Capparelli[2]) wollen aus den Blättern ein beständiges flüchtiges Alkaloïd neben einer krystallinischen Substanz nachgewiesen haben, Schmp. 86—87° C., löslich in Alkohol, welche Milossin genannt wurde.

Das Material stammte theils aus dem botanischen Garten der hiesigen Universität, theils aus Italien, indem Hr. Apotheker A. Janssen in Florenz die Liebenswürdigkeit hatte, ausreichendes Material, 60 Kilo Blätter, zur Verfügung zu stellen, welches nach unseren Vorversuchen von der Firma E. Merk weiter verarbeitet wurde. Dieselbe stellte uns den ätherischen Auszug her. Bei der Prüfung der in der Literatur vorhandenen Angaben über die Darstellung des Taxins erwies sich die Gewinnung nach dem Vorschlage Marmé's als die beste. Die schwefelsauren Wässer, welche zum Ausschütteln der ätherischen Auszüge benutzt wurden, waren stets noch im Anfange gefärbt und lieferten mit Ammoniak schwach gefärbte Fällungen, welche daher wiederholt in Aether gelöst wurden, um diese Ausschüttelungsarbeit mit saurem Wasser zum Zwecke der Reinigung zu wiederholen. Es gelang nach 2—3maliger Wiederholung dieser Lösung der Ammonfällung in Aether und Ausschüttelung eine vollkommen weisse Ammonfällung zu erhalten, welche beim vorsichtigsten und langsamsten Trocknen keine krystallinische Beschaffenheit annahm, wie es überhaupt unmöglich war, das Alkaloïd krystallisirt oder auch nur krystallinisch zu erhalten, trotzdem die verschiedensten Lösungsmittel benutzt und die mannigfachsten Combinationen während der Abscheidung des Alkaloïdes aus dem Lösungsmittel angestrebt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C.

Beim Erhitzen im Glasrohre schmilzt das Taxin unter Bildung weisser Nebel, die sich an den kälteren Stellen des Röhrchens zu Oeltropfen verdichten und beim Erkalten wieder erstarren. Gleichzeitig tritt ein charakteristisch aromatischer Geruch auf. Taxin löst sich nur in Spuren in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und ist unlöslich in Benzol. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit Taxin intensiv purpurviolett, Froehde's Reagenz erzeugt eine intensiv rothviolette Färbung. Die schwach sauren, wässrigen Lösungen des Alkaloïdes geben mit Jod-Jodkalium, Wismuthjodidkaliumlösung gelbe Fällungen, mit phosphormolybdänsaurem Natron gelblichweisse Fällung, werden ausserdem durch Goldchlorid, Platinchlorid, Pikrinsäure gefällt und geben sogar noch in verdünnten Lösungen mit den fixen Alkalien und Ammoniak weisse Niederschläge, im Ueberschusse unlöslich.

---

[1]) Arch. für Pharmac. [2] 85, 145.
[2]) Diese Berichte XIII.

Die Resultate der Elementaranalyse waren folgende:

I. 0.302 g Substanz = 0,2125 g Wasser = 7.81 pCt. Wasserstoff
= 0.728 g Kohlensäure = 65.59 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.2565 g Substanz = 0.1781 g Wasser = 7.77 pCt. Wasserstoff
= 0.620 g Kohlensäure = 65.92 pCt. Kohlenstoff.

Stickstoffbestimmung:

I. 0.2125 g = 0.051 g metallisches Platin = 2.09 pCt. Stickstoff.

II. 0.2730 g = 0.039 g metallisches Platin = 2.06 pCt. Stickstoff.

Das Taxin bildet mit Säuren in Wasser lösliche, nur schwer krystallinisch herzustellende Salze. Es wurden dargestellt das essigsaure, oxalsaure, weinsaure, salzsaure, schwefelsaure Salz, auch die Doppelsalze mit Platinchlorid und Goldchlorid. Nur das salzsaure Salz wurde rein krystallinisch gewonnen und zwar in der Weise, dass in die Lösung des Taxins in wasserfreiem Aether getrocknetes Salzsäuregas eintrat, wobei direct eine krystallinische Ausscheidung erfolgte.

Von den Salzen wurden eingehend folgende untersucht:

1. Salzsaures Taxin.

a) 0.166 g salzsaures Salz = 0.0345 g Chlorsilber = 5.18 pCt. Chlor.
b) 0.067 g salzsaures Salz = 0.014 g Chlorsilber = 5.16 pCt. Chlor.

2. Schwefelsaures Taxin.

0.1185 g Salz = 0.0185 g Baryumsulfat = 5.36 g Schwefelsäureanhydrid.

3. Salzsaures Taxin-Platinchlorid.

Eine schwach salzsaure Lösung von Taxin wurde mit Platinchlorid versetzt, der entstandene gelbe Niederschlag getrocknet und in Alkohol gelöst. Der beim allmäligen Verdunsten des Alkohols sich bildende mikrokrystallinische Rückstand lieferte folgende Resultate bei der Verbrennung und Platinbestimmung:

Platinbestimmung:

a) 0.1025 g Substanz = 0.011 g Platin = 10.37 pCt.
b) 0.202 g Substanz = 0.022 g Platin = 10.89 pCt.

Verbrennung:

a) 0.258 g Substanz:
= 0.1439 g Wasser = 0.01599 g Wasserstoff = 6.19 pCt. Wasserstoff.
= 0.4777 g Kohlensäure = 0.1303 g Kohlenstoff = 50.5 pCt. Kohlenstoff.

b) 0.2325 g Substanz
= 0.136 g Wasser = 0.0151 g Wasserstoff = 6.53 pCt. Wasserstoff.
= 0.4295 g Kohlensäure = 0.1175 g Kohlenstoff = 50.3 pCt. Kohlenstoff.

4. Salzsaures Taxin-Goldchlorid.

Dieses Salz wurde in analoger Weise wie das Platinchloriddoppelsalz hergestellt und enthielt 19.3 pCt. Gold (0.057 g Substanz = 0.011 g Gold).

Auf Grund der bei der Elementaranalyse des reinen Alkaloïdes, sowie der Untersuchung der Salze gewonnenen Resultate ist die Aufstellung einer Molecularformel für das reine Alkaloïd, sowie dessen Salze in folgender Weise gerechtfertigt:

Eine Formel für das Taxin, $C_{37}H_{52}O_{10}N$, als Mittel zweier Analysen verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	66.26	65.75 pCt.
H	7.76	7.79 »
O	23.89	— »
N	2.09	2.09 »

Das salzsaure Taxin, $C_{37}H_{52}O_{10}NHCl$, verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Cl	5.02	5.16 und 5.18 pCt.

Das schwefelsaure Salz, $(C_{37}H_{52}O_{10}N)_2H_2SO_4$, verlangt:

	Berechnet	Gefunden
SO_3	5.79	5.36 pCt.

Das salzsaure Platinchloriddoppelsalz, $(C_{37}H_{52}O_{10}NHCl)_2PtCl_4$, verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
C	50.76	50.5	50.3 pCt.
H	6.06	6.19	6.53 »
Pt	11.17	10.73	10.73 »

Das salzsaure Goldchloriddoppelsalz, $(C_{37}H_{52}O_{10}NHCl) . AuCl_3$, endlich verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Au	19.49	19.30 pCt.

Der Versuch, Taxinaethyljodid herzustellen, gelang ebenfalls, indem bei Einwirkung von Aethyljodid auf Taxin (ungefähr gleiche Theile) in einem Reischauer'schen Druckfläschchen bei 100° nach mehreren Stunden ein krystallinisches Reactionsproduct entstanden, welches in Alkohol gelöst nach dem Eingiessen in Wasser sich abschied und bei vorsichtigem Trocknen über Schwefelsäure rein ohne Zersetzung erhalten werden konnte.

Die Verbrennung mittelst Bleichromat ergab:

0.212 g Substanz = 0.1402 g Wasser = 0.0156 g Wasserstoff
= 0.4385 g Kohlensäure = 0.1196 g Kohlenstoff,

mithin 7.32 pCt. Wasserstoff, 56.30 pCt. Kohlenstoff.

Die Verbindung $C_{37}H_{52}O_{10}N.C_2H_5J$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	56.657	56.30 pCt.
H	6.90	7.32 »

Es ist somit ferner bewiesen, dass das Taxin als eine Nitrilbase betrachtet werden darf.

Erlangen, im Februar 1890.

---

71. Alfred Einhorn und Albert Marquardt: Ueber Rechtscocaïn.

(Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.)

[Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Als es vor einiger Zeit Ladenburg und Hundt[1]) gelang, die optisch inactive Tropasäure in eine rechts und links drehende Tropasäure zu zerlegen, konnten sie aus den neuen aktiven Säuren und Tropin zwei neue Atropine herstellen, von denen sich das eine ebenfalls als rechts- das andere aber als linksdrehend erwies. Isomer mit diesen Alkaloïden sind ausser dem gewöhnlichen inactiven Atropin[2]), das linksdrehende Hyoscyamin und das Hyoscin, welche als Spaltungsproducte bekanntlich sämmtlich Tropasäure und Tropin liefern. Die Isomerie dieser Alkaloïde lässt sich zurückführen auf die 2 asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche in diesen Alkaloïden enthalten sind; es ist im hohen Grade beachtenswerth, dass es auch gelungen ist, einige dieser Alkaloïde in einander überzuführen. Die Darstellung des Rechts- und Linksatropins ist z. B. zugleich eine Umwandlung des inactiven Atropins in diese neuen Alkaloïde und auch das Hyoscyamin ist schon vor Jahren von Ladenburg in Atropin übergeführt worden, als es demselben gelang aus den Spaltungsproducten des Hyoscyamins Atropin darzustellen.

Mit der Ueberführung der zuletzt erwähnten Alkaloïde in einander haben sich in letzter Zeit auch Schmidt[3]) und Will[4]) befasst;

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2590.

[2]) Ladenburg, diese Berichte XXI, 3065.

[3]) Diese Berichte XXI, 1829.

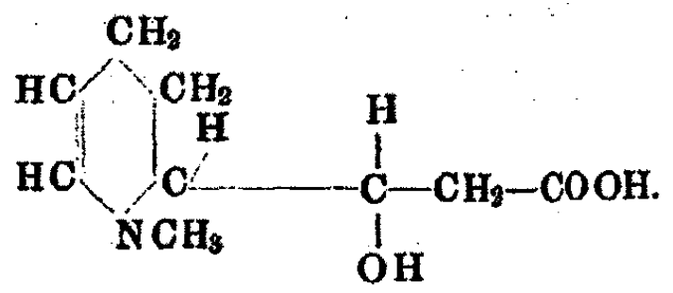
[4]) Diese Berichte XXI, 1717; vergl. auch Will und Brodig, diese Berichte XXI, 2777.

dieselben constatirten die Umlagerung des Hyoscyamins in Atropin beim Schmelzen und endlich ist es Will sogar gelungen diese Umlagerung durch verdünnte Natronlauge zu bewerkstelligen.

Da nach den Untersuchungen des Einen von uns das Cocaïn höchst wahrscheinlich eine Constitution hat, die in gewisser Beziehung manche Aehnlichkeit mit der von Ladenburg erforschten Constitution des Atropins besitzt, und weil insbesondere im Cocaïn zwei asymmetrische Kohlenstoffatome angenommen werden, wäre es theoretisch wohl möglich, dass analog den mydriatisch wirkenden Alkaloïden eine Reihe isomerer Cocaïne existiren könnten, welche ein verschiedenes optisches Verhalten zeigen müssten, und ferner war auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass es vielleicht gelingen möchte, das Cocaïn selbst in ein isomeres Alkaloïd überzuführen. Zu letzterem Zweck haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, die aber bisher sämmtlich ohne Erfolg geblieben sind; neuerdings erst ist es uns geglückt, ein Spaltungsproduct des Cocaïns, das Ecgonin nämlich, durch Kali in eine isomere Base überzuführen, welche sich merkwürdiger Weise vom Ecgonin [1]), das die Ebene des polarisirten Lichtes nach links dreht, dadurch unterscheidet, dass sie rechtsdrehend ist und deshalb auch Rechtsecgonin genannt werden soll. Aus diesem Rechtsecgonin konnten wir mit grosser Leichtigkeit den Methylester darstellen, welcher bei der Einwirkung von Benzoylchlorid sich in der That in ein neues mit dem Cocaïn isomeres, aber rechtsdrehendes Alkaloïd überführen liess, welches wir Rechtscocaïn nennen wollen.

Da wir im Verlauf unserer Untersuchungen das Rechtsecgonin in dasselbe Anhydroecgonin übergeführt haben, welches man aus dem linksdrehenden Ecgonin erhalten kann, so ist es wohl kaum zweifelhaft, dass die Veränderungen, welche das Ecgonin beim Uebergang in Rechtsecgonin erfährt, sich an dem in der Seitenkette des Ecgonins befindlichen asymmetrischen Kohlenstoffatom vollziehen und nicht an demjenigen, welches im hydrirten Pyridinkern angenommen wird.

Rechtsecgonin



Ecgonin sowie seine sämmtlichen Derivate, die wir bisher studirt haben, das sind Ecgoninmethylester, Benzoylecgonin, Cocaïn, ferner die Nebenalkaloïde des Cocaïns, geben beim Erwärmen mit Kalilauge

[1]) Liebermann, diese Berichte XXI, 2352; Einhorn, diese Ber. XXII, 1495.

auf dem Wasserbad in Rechtsecgonin über, und zwar ist, je nach der Natur und der Menge des Ecgoninderivates die Zeit, welche zur vollständigen Umwandlung nothwendig ist variabel und werden wir hierüber, sowie über andere Reagentien, welche sich vielleicht, wie es z. B. vom Aetznatron und Barythydrat schon constatirt worden ist, zu demselben Zweck verwenden lassen, später noch nähere Angaben machen.

Es verwandelt sich z. B. 1 g Ecgonin beim Erwärmen mit 1 g Aetzkali und 2 g Wasser in 24 Stunden vollständig in Rechtsecgonin, während wir zur Ueberführung von 100 g Cocaïn in Rechtsecgonin etwa 3 Tage lang mit der entsprechenden Menge Kali und Wasser erhitzen mussten.

Wir haben es zweckmässig gefunden, zur Darstellung des Rechtsecgonins die Nebenalkaloïde des Cocaïns und zwar in dem rohen Zustand, wie sie bei der Cocaïnfabrikation abfallen und auf Ecgonin verarbeitet werden, zu verwenden. Erwärmt man 50 g dieser harzigen Nebenalkaloïde mit 50 g Aetzkali und 100 g Wasser etwa 18—24 Stunden auf dem Wasserbad, so lösen sich dieselben bis auf einen ganz geringen Theil auf, der im wesentlichen aus einem einheitlichen Alkaloïd zu bestehen scheint, welches noch näher studirt werden soll. Entfernt man dasselbe und schüttelt die Lösung, um sie von Hygrin u. s. w. zu befreien mit Chloroform aus und säuert hernach mit Salzsäure an, so fallen organische Säuren aus, deren letzte Antheile man der Flüssigkeit mit Aether entzieht. Dunstet man nun zur Trockene ein, so lassen sich mit Sprit dem Rückstand ca. 21 g salzsaures Rechtsecgonin entziehen, welches höchstens noch Spuren Ecgoninsalz enthält. Man krystallisirt dasselbe aus absolutem Alkohol um, in welchem es sehr schwer löslich ist; es stellt dann langgestreckte Prismen dar. Aus Wasser, in welchem es äusserst leicht löslich ist, krystallisirt es in durchsichtigen, flächenreichen bis zu 1 cm langen wasserhaltigen Krystallen, über die Hr. Prof. Arzruni[1]) die Freundlichkeit hatte uns folgendes mitzutheilen:

> Monoklines System, hemimorph. Hauptausdehnung der Krystalle parallel der Symmetrieaxe. Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene, durch die breiteste Fläche deutlich ein Büschel.

Bezüglich des optischen Verhaltens hat uns Hr. Professor Koch in dankenswerther Weise mitgetheilt, dass eine 4.4 procentige wässerige Lösung von salzsaurem Rechtsecgonin im 2 Dcm-Rohr um 1.6° nach rechts dreht.

---

[1]) Alle in dieser Abhandlung gemachten krystallographischen Angaben sind nur vorläufige und sollen noch später von Hrn. Professor Arzruni ergänzt werden.

Die Analyse des bei 105° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0.213 g Substanz lieferten 0.3817 g Kohlensäure und 0.1357 g Wasser.
0.248 g Substanz gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 12° und 754 mm Druck.
0.1900 g Substanz gaben 0.1232 g Chlorsilber.

Ber. für $C_9H_{15}.NO_3.HCl$		Gefunden
C	48.75	48.89 pCt.
H	7.22	7.07 »
N	6.31	6.53 »
Cl	16.03	16.02 »

Das freie Rechtsecgonin haben wir aus dem Ester, welcher sich durch 12stündiges Kochen mit Wasser verseifen lässt, dargestellt. Dasselbe ist in absolutem Alkohol viel schwerer löslich als das gewöhnliche Ecgonin. Der Schmelzpunkt der aus Sprit umkrystallisirten in glänzenden Krystallen erhaltenen Substanz liegt bei 254°, während der Schmelzpunkt des aus absolutem Alkohol umkrystallisirten gewöhnlichen Ecgonins bei 198° liegt. Hr. Prof. Arzruni hatte die Güte, uns über die Krystalle folgende Angaben zu machen:

> Aus absolutem Alkohol tafelförmige Krystalle mit schiefen Auslöschungen von etwa 62° auf den Flächen, nach denen die Krystalle langgezogen sind. Bessere Krystalle aus Sprit zeigen gedrungene, prismatische Formen mit unregelmässiger, anscheinend hemimorpher Ausbildung, dieselben sind flächenreicher. Ein genauer Vergleich mit den Krystallen des gewöhnlichen Ecgonins wird erst durch eingehende Untersuchung ermöglicht.

Die Elementaranalyse des Rechtsecgonins ergab:

0.1961 g Substanz lieferten 0.4212 g Kohlensäure und 0.1378 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3$		Gefunden
C	58.38	58.57 pCt.
H	8.11	7.81 »

Giebt man Goldchlorid zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes, so entsteht ein wasserfreies, gelbes Golddoppelsalz des Rechtsecgonins, welches bei 220° unter Zersetzung schmilzt, während das Ecgoningolddoppelsalz im wasserhaltigen Zustand bei 71° und wasserfrei bei 202° schmilzt. Hr. Prof. Arzruni hatte die Freundlichkeit, uns über die Krystalle folgendes mitzutheilen:

> Rechteckig begrenzte Blättchen mit paralleler Auslöschung. Ebene der optischen Axen parallel der Längsausdehnung.

0.202 g Substanz liefern 0.0757 g Gold.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3.HCl.AuCl_3$		Gefunden
Au	37.44	37.47 pCt.

Erhitzt man Rechtsecgonin mit Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist, im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 140°, so entsteht das-

selbe salzsaure Anhydroecgonin, welches man unter gleichen Umständen aus dem gewöhnlichen Ecgonin erhält. Solches Anhydroecgonin wurde in das Golddoppelsalz übergeführt, welches den richtigen Schmelzpunkt von 191—192° zeigte. Hr. Prof. Arzruni hat ausserdem die Güte gehabt, dasselbe mit einem aus Ecgonin dargestellten Präparate zu vergleichen und uns folgendes zu berichten:

In Folge der mangelhaften Ausbildung der Krystalle musste sich die Untersuchung lediglich auf eine mikroskopische beschränken, wobei irgend welche berechtigten Zweifel an der Identität nicht aufkommen. Es wurde in beiden Fällen eine gleiche Hemimorphie ermittelt, gleiche ebene Winkel gemessen und in optischer Hinsicht eine durchaus gleiche Auslöschungsschiefe festgestellt. Die Versuche zur Feststellung der Identität sollen, wenn es gelungen ist, besser ausgebildete Krystalle zu erhalten, noch später durch Messung vorgenommen werden.

0.1891 g Goldsalz ergab 0.0737 g Au.

Ber. für $C_9H_{13}NO_3 . HCl . AuCl_3$	Gefunden
Au 38.93	38.97 pCt.

Rechtsecgoninmethylester.

Suspendirt man getrocknetes, salzsaures Rechtsecgonin in Methylalkohol und leitet Salzsäure ein, so löst sich dasselbe bei zunehmender Temperatur leicht auf; man leitet aber so lange das Gas ein, bis die Flüssigkeit wieder erkaltet ist und kocht sie alsdann noch unter Rückfluss eine Stunde lang. Hernach verdunstet man den Alkohol, löst den flüssigen Rückstand in Wasser und trägt eine ziemlich beträchtliche Menge kohlensaures Kali ein, um den Ester, welcher sich einer verdünnten wässrigen Lösung nur schwer entziehen lässt, schon durch zwei- oder dreimalige Extraction mit Chloroform vollständig isoliren zu können. Destillirt man das Lösungsmittel ab, so scheidet sich der Ester sofort im ganz reinen Zustand aus. Zur Analyse wurde er zum Ueberfluss aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, er schmilzt dann bei 115°. Hr. Prof. Arzruni hatte die Güte, uns über die Krystalle folgende Angaben zu machen:

Langgestreckte, prismatische Krystalle, ohne deutliche Endigungen, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend, wobei die Längsausdehnung der Symmetrieaxe entspricht. Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene. Aus einer der Oberflächen ein Büschelaustritt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.185 g Substanz liefern 0.4105 g Kohlensäure und 0.1419 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$	Gefunden
C 60.3	60.5 pCt.
H 8.54	8.52 »

Rechtscocaïn.

Erhitzt man im Oelbad 2 Theile Rechtsecgoninmethylester mit 4 Theilen Benzoylchlorid ½ Stunde auf 150—160°, so entsteht in quantitativer Ausbeute das Rechtscocaïn. Zur Isolirung trägt man die noch warme Reactionsmasse in Wasser ein, lässt eine Weile stehen, entfernt abgeschiedene Benzoësäure und fällt dann mit Soda das Rechtscocaïn, welches ein farbloses Oel darstellt, aus. Dasselbe wird mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in das salzsaure Salz verwandelt, welches in Wasser viel schwerer löslich ist als das Chlorhydrat des gewöhnlichen Cocaïns. Aus Wasser und noch schöner aus absolutem Alkohol wird es in prächtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 205° erhalten, während gewöhnliches salzsaures Cocaïn schon bei 181.5° schmilzt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2289 g Substanz liefern 0.5018 g Kohlensäure und 0.1325 g Wasser.
0.2075 g Substanz gaben 7.7 ccm Stickstoff bei 13° und 746 mm Druck.
0.1964 g Substanz gaben 0.082 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$		Gefunden
C	60.09	59.9 pCt.
H	6.48	6.43 »
N	4.12	4.3 »
Cl	10.42	10.32 »

Hr. Prof. Arzruni war auch so freundlich, das salzsaure Rechtscocaïn mit dem gewöhnlichen salzsauren Cocaïn zu vergleichen und machte uns darüber folgende Mittheilungen:

Salzsaures Rechtscocaïn bildet aus absolutem Alkohol krystallisirt grosse, nach einer Richtung langgezogene Blätter mit undeutlichen Endigungen; nach dem optischen Verhalten wahrscheinlich monoklin. (Auslöschungen parallel der Längsausdehnung, optische Axenebene senkrecht dazu, ein Büschelaustritt aus der Tafelebene.)

Salzsaures Cocaïn bildet breite Tafeln ohne Endigungen, auf Grund des optischen Verhaltens wahrscheinlich rhombisch. (Parallele Auslöschungen, optische Axenebene quer zu der Längsausdehnung, beide Büschel symmetrisch, folglich die Mittellinie normal zu der Tafelfläche.)

Hr. Prof. Wüllner hatte die Güte, die optische Untersuchung des salzsauren Rechtscocaïns vorzunehmen und theilte uns mit, dass eine Lösung von 1.9 pCt. in verdünntem Alkohol von derselben Concentration, wie sie Antrick[1]) bei der Untersuchung des salzsauren Cocaïns angewendet hat, im 2 Dcm-Rohr etwa um 1.5° nach rechts dreht.

[1]) Diese Berichte XX, 312.

Bei der pharmakologischen Untersuchung ist bis jetzt constatirt worden, dass das Rechtacocaïn genau wie das gewöhnliche Cocaïn wirkt, mit der Ausnahme, dass die locale, anästhesirende Wirkung rascher eintritt, aber auch in kürzerer Zeit verschwindet. Weitere Untersuchungen darüber von sachkundiger Seite sind im Gange.

Schliesslich möchten wir noch darauf hinweisen, dass durch die mitgetheilten Versuche das Cocaïn, wenn auch nicht direct, so doch indirect in das Rechtscocaïn übergeführt worden ist, und dass man aus dem Rechtsecgonin auch wahrscheinlich rechtsdrehende Isomere aller jener zahlreichen linksdrehenden Verbindungen wird herstellen können, welche man aus dem Ecgonin theils durch Synthese allein, theils durch vorherigen Abbau und darauf folgende Synthese in den letzten Jahren gewonnen hat. Diese Untersuchungen möchten wir uns neben dem eingehenden Studium der hier angeführten Verbindungen vorbehalten und werden wir ausserdem noch weitere Versuche anstellen, um womöglich das Cocaïn direct in Rechtscocaïn überzuführen.

Aachen, den 13. Februar 1890. Technische Hochschule.

---

72. A. Michaelis und J. Ruhl: Ueber anorganische Derivate des Phenylhydrazins.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

[Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Hydrazone der schwefligen Säure [1]).

Wie der Eine von uns früher [2]) gezeigt, entsteht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin neben salzsaurem Phenylhydrazin ein Thionylphenylhydrazon, $C_6H_5N_2HSO$, als schön krystallisirender und relativ beständiger Körper. Da sich derselbe als eine den Condensationsproducten der Aldehyde mit Phenylhydrazin ähnliche Verbindung betrachten lässt, schien es uns zunächst wichtig, festzustellen, ob dieses Hydrazon nicht auch vermittelst der schwefligen Säure selbst, die sich ja als eine Aldehydsäure betrachten lässt, resp. deren Anhydrid erhalten werden könne.

---

[1]) Ich bin in Gemeinschaft mit Hrn. Oster damit beschäftigt, auch das Hydrazon der phosphorigen Säure darzustellen. Michaelis.

[2]) Diese Berichte XXII, 2228.

Unsere Versuche lehrten bald, dass dies leicht möglich ist, so dass man jetzt die Hydrazone der schwefligen Säure sehr einfach darstellen kann.

Von Emil Fischer[1]) ist bekanntlich gezeigt, dass sich das Phenylhydrazin mit Schwefeldioxyd in zwei Verhältnissen verbindet, indem die additionellen Verbindungen, $C_6H_5NH.NH_2, SO_2$ und $(C_6H_5NH.NH_2)_2SO_2$, entstehen. Erstere bildet sich beim Einleiten des Schwefeldioxydes in eine ätherische Phenylhydrazinlösung, letztere beim Liegen dieser Verbindung an der Luft unter Entweichen von Schwefeldioxyd.

Wir fanden diese Angaben völlig bestätigt und fügen hinzu, dass die letztgenannte Verbindung, $(C_6H_5N_2H_3)_2SO_2$, leicht erhalten wird, wenn man eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazin mit Schwefeldioxyd sättigt und die klare Flüssigkeit an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Sie krystallisirt dann sehr schön in weissen Täfelchen aus, die sich bei 70° zusammenziehen und sich bei Erhöhung der Temperatur ohne zu schmelzen unter Schwärzung zersetzen, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether und Benzol nicht löslich sind.

Eine Schwefelbestimmung ergab für die Formel $(C_6H_5N_2H_3)_2SO_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
S	11.43	11.76 pCt.

Leitet man in eine Lösung von Phenylhydrazin in trockenem Benzol Schwefeldioxyd, so scheidet sich unter lebhafter Wärmeentwickelung das Additionsproduct, $(C_6H_5N_2H_3)SO_2$, aus, erhitzt man jedoch, so zerfällt diese Verbindung allmählich unter Abscheidung von Wasser und unter Bildung von Thionylphenylhydrazon, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5N_2H_3 + SO_2 = C_6H_5N_2HSO + H_2O.$$

Dieselbe Umsetzung findet statt, wenn man die Lösung des Phenylhydrazins in Benzol gleich von vornherein auf etwa 75° erwärmt und dann trockenes Schwefeldioxyd einleitet. Es bildet sich dann kein Additionsproduct, sondern es erfolgt sogleich Umsetzung unter Bildung von Wasser und Hydrazon. Diese Umsetzung ist jedoch niemals eine vollständige, sondern scheint ihr Maximum erreicht zu haben, wenn $^1/_2$—$^2/_3$ des Phenylhydrazins in Hydrazon umgewandelt sind. Leitet man zu lange Schwefeldioxyd ein und erhitzt die nicht zu verdünnte Lösung (1 Phenylhydrazin auf 2 bis 3 Benzol) lebhaft zum Sieden, so erhält man kein oder doch nur sehr wenig Hydrazon, sondern nur Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, das so leicht in grossen Mengen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 124.

erhalten werden kann. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5N_2H_3 + 2\,SO_2 = (C_6H_5)_2S_2 + 3\,N_2 + 4\,H_2O + C_6H_6.$$

Das Phenyldisulfid lässt sich leicht durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge vom Thionylphenylhydrazon befreien und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in ganz reinem Zustand erhalten. Man kann also je nach den Bedingungen der Einwirkung das Phenylhydrazin durch Schwefeldioxyd entweder in Thionylphenylhydrazon oder in Phenyldisulfid überführen.

Zur Darstellung der erstgenannten Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise. 20 g Phenylhydrazin werden in der doppelten Menge Benzol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis nicht zum vollen Sieden (etwa auf 75°) erhitzt und dann ein langsamer Strom von Schwefeldioxyd etwa 2 Stunden lang eingeleitet. Unter reichlicher Wasserabscheidung erhält man dann eine rothgelbe Flüssigkeit, die schon beim Abkühlen einen Theil des gebildeten Hydrazons krystallinisch ausscheidet. Das Filtrat wird mit verdünnter Essigsäure so lange ausgeschüttelt, bis alles unveränderte Phenylhydrazin in die wässerige Flüssigkeit übergegangen ist, dann von dieser getrennt und das Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt. Die erhaltenen vereinigten Mengen von Hydrazon werden dann mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol ein- bis zweimal umkrystallisirt. Man erhält so etwa die Hälfte des angewandten Phenylhydrazins an reinem Thionylphenylhydrazon und kann das nicht veränderte Hydrazin aus der essigsauren Lösung leicht wiedergewinnen. Die vollständige Entfernung des Phenylhydrazins aus der Benzollösung des Thionylphenylhydrazons ist deshalb nothwendig, weil beide Substanzen sich bei längerem Erhitzen unter Entwickelung von Stickstoff zu Phenyldisulfid umsetzen:

$$2\,C_6H_5N_2HSO + C_6H_5N_2H_3 = (C_6H_5)_2S_2 + C_6H_6 + 3\,N_2 + 2\,H_2O.$$

Man kann auf diese Weise leicht grössere Mengen des Thionylphenylhydrazons erhalten und wir sind damit beschäftigt, die Eigenschaften und Umsetzungen dieser Verbindung eingehend zu studiren.

Thionyltolylhydrazone, $C_7H_7N_2HSO$.

Die *p*-Verbindung wird ebenso wie die Phenylverbindung unter Anwendung von *p*-Tolylphenylhydrazin erhalten, nur tritt hier die Umsetzung noch leichter ein. Das Thionyl-*p*-tolylhydrazon krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, gelben, seideglänzenden Nadeln, die bei 112° schmelzen. Eine Verbrennung ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	49.87 pCt.
H	4.76	4.76 »

Die Verbindung entspricht in ihren Eigenschaften völlig dem Thionylphenylhydrazon, sie ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, wird nur wenig von Säuren, leicht von Alkalien angegriffen und zerfällt mit letzteren glatt in schwefligsaures Alkali und Tolylhydrazin:

$$C_7H_7N_2HSO + 2NaOH = C_7H_7N_2H_3 + Na_2SO_3.$$

Das Orthotolylphenylhydrazin wird von schwefliger Säure viel schwerer angegriffen als die Paraverbindung, doch findet auch hier unter Wasserausscheidung allmählich Umsetzung statt. Das wie bei der Phenylverbindung isolirte Hydrazon zeigt ganz andere Eigenschaften wie die Paraverbindung; während diese einen festen, schön krystallisirenden Körper bildet, ist jene eine gelbe, auch beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruch. Von Alkalien wird dieselbe ganz entsprechend der Paraverbindung zersetzt.

Zuletzt sei noch bemerkt, dass es uns bis jetzt nicht gelungen ist, aus den secundären Hydrazinen durch Schwefeldioxyd Thionylhydrazone zu erhalten. Dieselben widerstanden auch bei Temperaturen von 120—150° der Einwirkung des Schwefeldioxydes völlig, so dass man hier also zur Darstellung der Hydrazone die Anwendung des Thionylchlorids nicht umgehen kann.

---

73. Alex. Naumann: Stereochemisch-mechanische Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Uebergänge in einander.

(Eingegangen am 20. Februar.)

Den nachfolgenden Ausführungen liegen ein paar einfache Vorstellungen zu Grunde. Die erstere dürfte im Wesentlichen mit der ursprünglich 1875 von van't Hoff [1]) gegebenen übereinstimmen. Die zweite ist nur eine erweiternde Folgerung aus der ersteren nach der mechanischen Seite hin:

1) Die vier Anziehungsrichtungen des Kohlenstoffatoms sind gegen die Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet, dessen

---

[1]) Van't Hoff denkt sich »die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines Tetraëders gerichtet, dessen Centrum von dem Kohlenstoffatome selbst eingenommen wird«. (Die Lagerung der Atome im Raume, deutsch bearbeitet von F. Herrmann, 1877, S. 4.)

Mittelpunkt mit dem Schwerpunkte des Kohlenstoffatoms zusammenfällt.

2) Zur vollen grössatmöglichen Wirkung kommt die Anziehung, wenn die Anziehungsrichtungen mit der Verbindungslinie der Schwerpunkte, der Schwerpunktslinie, zweier an einander geketteten Atome zusammenfallen. Weichen dagegen die Anziehungsrichtungen von der Schwerpunktslinie ab, so kommt nur die in die Richtung der letzteren fallende Componente der vollen Anziehung zur Wirkung für den Zusammenhalt der Atome [1]).

Es bedeute s den im Mittelpunkt des Tetraëders liegenden Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms, e die Eckpunkte des regulären Tetraëders, k die Mittelpunkte der Kanten, f die Mittelpunkte der Seitenflächen. Sind mehrere Schwerpunkte, Eckpunkte, Mittelpunkte der Flächen oder Kanten zu unterscheiden, so werden dieselben durch s, s_1; e, e_1 e_2, e_3; f, f_1, f_2, f_3; $k, k_1 \ldots$ bezeichnet [2]).

Für die nachfolgenden Darlegungen kommen in Betracht die Strecke s e, welche als Einheit gesetzt werden soll, die Linien s k und e k, s f und e f. Dieselben sind Katheten in den rechtwinkeligen Dreiecken e s k und e s f mit der Hypothenuse s e. Sie sind zugleich auch cosinus bezw. sinus des $\prec$ e s k oder von $\prec$ e s f. Aus den

---

[1]) Ich betone ausdrücklich, dass nach der ersten Voraussetzung die vier Bindungsstellen oder Angriffspunkte der Bindungseinheiten eines Kohlenstoffatoms ein reguläres Tetraëder bilden. Ich sehe vorerst keinen zwingenden Anlass zur Preisgebung der Einfachheit dieser Anschauung durch die Annahme, dass unter irgend welchen Umständen die gegenseitige Lage der Bindestellen eine andere und damit das Tetraëder ein irreguläres werden könnte. Van't Hoff (a. a. O. S. 16) ist der Meinung: »Die Gleichgewichtslagen der an das Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen bilden die Ecken eines Tetraëders, dessen geometrische Gestalt durch die Gleichheit oder Verschiedenheit der angelagerten Gruppen bestimmt ist.« Ihm folgt Wislicenus (Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, Abhandl. der math.-phys. Klasse d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 1887, 14, S. 16). Nach Ad. Baeyer (diese Berichte 1885, 18, 2278) wirken die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der dem regulären Tetraëder umschriebenen Kugel mit den Tetraëderecken verbinden und welche mit einander einen Winkel von 109° 28′ machen. »Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat«. Nach Arnold König (Zur Theorie und Geschichte der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe 1889, S. 4) braucht das Tetraëder nicht regulär zu sein.

[2]) Von der Beigabe erläuternder Zeichnungen ist abgesehen worden, weil die Zuhülfenahme regulärer Tetraëder viel einfacher und vollkommener die einschlägigen Verhältnisse veranschaulicht.

Bestandtheilen des regulären Tetraëders leiten sich für die genannten Grössen auf geometrischem bezw. trigonometrischem Wege folgende Werthe ab:

$s\,e = 1.0000$
$s\,k = 0.5774 = \sqrt{\frac{1}{3}}$
$e\,k = 0.8165 = \sqrt{\frac{2}{3}}$
$s\,f = 0.3333 = \frac{1}{3}$
$e\,f = 0.9428 = \frac{2}{3}\sqrt{2}$
$\sphericalangle e\,s\,k = 54^0\,44'\;\;7''$; $\cos \sphericalangle e\,s\,k = 0.5774$; $\sin \sphericalangle e\,s\,k = 0.8165$,
$\sphericalangle e\,s\,f = 70^0\,31'\;43''$; $\cos \sphericalangle e\,s\,f = 0.3333$; $\sin \sphericalangle e\,s\,f = 0.9428$.

Bei der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, bei welcher im Gleichgewichtszustande die Schwerpunktslinie $s\,s_1$ durch die sich berührenden Ecken der beiden Tetraëder geht, kommt die Anziehung zur vollen Wirkung. Dieser volle Betrag werde ausgedrückt durch die Länge der Linie $s\,e$ vom Schwerpunkt s zum Eckpunkt e, welche als Einheit gelten mag für die vorzunehmenden Vergleichungen von anziehenden Kräften. Soll das einfach gebundene Atom in der Richtung der Schwerpunktslinie von dem anderen entfernt werden, so ist die anziehende Kraft 1 zu überwinden.

Bei der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, bei welcher im Gleichgewichtszustande die Schwerpunktslinie $s\,s_1$ durch die Mitte k der sich berührenden Kanten der beiden Tetraëder geht, kommt von jeder betheiligten Bindungseinheit $s\,e$ und $s\,e_1$ nur die in die Richtung der Schwerpunktslinie fallende Componente $s\,k$ in Betracht für den Zusammenhalt der Atome. Sie ist 0.5774. Die darauf senkrechten Seitencomponenten $e\,k$ und $e_1\,k$ heben sich in ihrer Wirkung auf, weil sie gleich und in ihrer Richtung entgegengesetzt sind. Demnach wirkt ein jedes Atom auf das andere mit der anziehenden Kraft $2 \,.\, 0.5774 = 1.1548$. Bei der doppelten Bindung haften also zwei Atome stärker an einander als bei der einfachen, wenn sie in der Richtung der Schwerpunktslinie $s\,s_1$ von einander getrennt werden sollen, und ist hierfür die Kraft 1.1548 zu überwinden.

Bei der dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, bei welcher im Gleichgewichtszustande die Schwerpunktslinie $s\,s_1$ durch die Mitte f der sich berührenden Grundflächen der beiden Tetraëder geht, kommt von jeder einzelnen der drei Bindungseinheiten $s\,e$, $s\,e_1$, $s\,e_2$ nur die in die Richtung der Schwerpunktslinie fallende Componente $s\,f$ zur Wirkung für den Zusammenhalt der Atome. Sie ist 0.3333. Die drei Seitencomponenten $e\,f$, $e\,f_1$, $e\,f_2$ wirken nach dem Mittelpunkte f und halten sich das Gleichgewicht. Demnach wirkt jedes Atom auf das andere mit der anziehenden Kraft $3 \,.\, 0.3333 = 1$. Diese Kraft ist zu überwinden bei der Entfernung eines Atoms von dem anderen in der Richtung der Schwerpunktslinie $s\,s_1$.

Sonach ergiebt sich folgende Stärke der Anziehung für eine einzelne Bindungseinheit bei der Vereinigung zweier Kohlenstoffatome:

bei einfacher Bindung . . .	1.0000
» doppelter » . . .	0.5774
» dreifacher » . . .	0.3333

Die Gesammtstärke der Anziehung eines Kohlenstoffatoms auf ein anderes ist:

bei einfacher Bindung . . .	1 . 1.0000 = 1.0000
» doppelter » . . .	2 . 0.5774 = 1.1548
» dreifacher » . . .	3 . 0.3333 = 1.0000

Aus den drei letzten Werthen ergiebt sich der Schluss, dass, wenn man zwei Kohlenstoffatome in den Schwerpunktsrichtungen von einander entfernen wollte, man bei einfacher und dreifacher Bindung genau die gleiche Kraft 1, bei doppelter Bindung dagegen eine grössere Kraft 1.1548 überwinden müsste. Der einschlägige Fall mag wohl seltener sich ereignen, dass nämlich genau in demselben Augenblick auf zwei oder gar drei Bindungsstellen mehrfach gebundener Atome andere Atome einwirken.

Im Allgemeinen wird der Angriff anderer Atome zunächst an einer Bindungsstelle e erfolgen. Vermögen hier bei dreifacher Bindung der Kohlenstoffatome hinzutretende Atome eine Lockerung zu bewirken, so findet eine Drehung der beiden Kohlenstoffatome um die gegenüberliegende gemeinschaftliche Kante statt. Dabei wirkt die trennende oder drehende Kraft am günstigsten senkrecht am Hebelarme e k und der Widerstand 3 . 0.3333 = 1 am Hebelarm f k. Letzterer Hebelarm ist aber nur ein Drittel des ersteren und nimmt ab mit wachsender Drehung bis zu Null in der Gleichgewichtslage doppelt gebundener Kohlenstoffatome. Die Componenten jeder der beiden nach den Endpunkten e_1 und e_2 der gemeinschaftlich bleibenden Kante und zugleich Drehungsachse $e_1 e_2$ gerichteten Bindungseinheiten wachsen von 0.3333 bis zu 0.5774, womit die doppelte Bindung in der Gleichgewichtslage eingetreten ist. Von Schwingungen um diese Gleichgewichtslage, welche jedenfalls zunächst überschritten wird, darf hier abgesehen werden. Die gelöste Bindungseinheit wird wohl bald nach dem Beginn des Auseinanderrückens der vorher den beiden Kohlenstoffatomen gemeinschaftlichen Eckpunkte e kaum mehr für den Zusammenhalt der Atome in Betracht kommen, nachdem der einwirkende Körper dieselbe in Beschlag genommen hat. Demnach geht die dreifache Bindung in die zweifache über, sobald eine am Hebelarm e f wirkende trennende Kraft die nur am dreimal so kleinen Hebelarm f k wirkende Anziehung 3 . 0.3333 zu überwinden vermag, also durch jede Kraft, die grösser als 0.3333 ist.

Vermag bei doppelter Bindung der einwirkende Körper eine Lockerung an einer Bindungsstelle zu bewirken, so drehen sich die beiden Kohlenstoffatome in der anderen gegenüberliegenden und gemeinsam bleibenden Ecke. Dabei wirkt die trennende oder drehende Kraft am günstigsten senkrecht am Hebelarm $e\,e_1$ und der Widerstand $2 . 0.5774 = 1.1548$ am Hebelarme $f\,e_1$. Letzterer Hebelarm ist aber nur die Hälfte des ersteren und nimmt mit wachsender Drehung ab bis zu null in der Gleichgewichtslage einfach gebundener Kohlenstoffatome, in welcher zugleich die nicht gelöste Bindungseinheit den Werth 1 erreicht hat, anwachsend von 0.5774. Demnach geht die zweifache Bindung in die einfache über, sobald eine am Hebelarme $e\,e_1$ wirkende trennende Kraft die am nur halb so grossen Hebelarme $f\,e_1$ wirkende Anziehung $2 . 0.5774$ zu überwinden vermag, also durch jede Kraft, die grösser als 0.5774 ist.

Vermag bei einfacher Bindung in der Gleichgewichtslage der einwirkende Körper die volle Anziehung nicht zu überwinden, so bleiben die Kohlenstoffatome verkettet. Die einfache Bindung wird aber aufgehoben durch jede Kraft, die grösser als 1 ist.

Sonach findet die Aufhebung der einzelnen Bindungen unter folgenden Bedingungen für die Kräftebeträge K statt:

Uebergang der 3fachen Bindung in die 2fache: $K > 0.3333$,
» » 2fachen » » » 1fache: $K > 0.5774$,
» » 1fachen » » » 0fache: $K > 1.0000$.

Unter sonst gleichen Bedingungen erfolgt der Uebergang der 3fachen Bindung in die 2fache leichter als derjenige der 2fachen in die 1fache und dieser wiederum leichter als die Aufhebung der 1fachen Bindung.

Der umgekehrte Uebergang von 1facher Bindung in 2fache und von dieser in 3fache kann statthaben in Folge starker Abweichungen der beiden Atome von der Gleichgewichtslage. Schwingungen um diese werden verstärkt durch Temperaturerhöhung und dadurch Verbindungen von die anderen Bindungseinheiten sättigenden Atomen unter einander und mit einwirkenden Stoffen begünstigt Unter dem Austritt derselben geht die Zunahme der Anzahl der wechselseitigen Bindungen in entgegengesetzter Weise vor sich wie die geschilderte Abnahme.

Die obigen Betrachtungen für vierwerthige Kohlenstoffatome lassen sich auch übertragen auf die Verbindungen der anderen vierwerthigen, der dreiwerthigen und der zweiwerthigen Atome je unter sich und mit beliebigen anderen mehrwerthigen, und zwar in der einfachsten und allgemeinen Weise, wenn man folgende Annahme zulässt:

3) Die Entfernungen der Angriffspunkte zweier Bindungseinheiten mehrwerthiger Atome sind ebenso gross wie bei dem Kohlen-

stoffatome und der Schwerpunkt der Atome liegt ganz entsprechend demjenigen des Kohlenstoffatoms[1]).

Dann sind bei dreiwerthigen Atomen die vorkommenden Grössen $e\,e_1 = e\,e_2 = e_1\,e_2$; $s\,e = s\,e_1 = s\,e_2$; $s\,k = s\,k_1 = s\,k_2$ und $s\,f$ je ebenso gross wie bei dem Kohlenstoffatome. Es stellt z. B. das dreiwerthige Stickstoffatom wie alle dreiwerthigen Atome eine stumpfe Pyramide dar, deren Grundfläche $e\,e_1\,e_2$ ein gleichseitiges, mit einer Kohlenstofftetraëderfläche congruentes Dreieck und deren Höhe $s\,f$ gleich ist der Entfernung des Mittelpunktes oder Schwerpunktes des Kohlenstofftetraëders von einer Seitenfläche. Die Bindungseinheiten wirken von der Spitze s der dreiseitigen Pyramide oder dem Schwerpunkte s des Atoms nach den Ecken e, e_1 und e_2. Ferner ist bei zweiwerthigen Atomen $e\,e_1$; $s\,e = s\,e_1$ und $s\,k$ je ebenso gross wie bei dem Kohlenstoffatom. Es erscheint z. B. das zweiwerthige Sauerstoffatom wie alle zweiwerthigen Atome als ein gleichschenkliges Dreieck $e\,s\,e_1$, dessen Grundlinie $e\,e_1$ gleich ist der Kohlenstofftetraëderkante und dessen Höhe $s\,k$ gleich ist der Entfernung des Mittelpunktes oder Schwerpunktes des Kohlenstofftetraëders von einer Kante. Die Bindungseinheiten wirken von der Spitze s des Dreiecks oder dem Schwerpunkte s des Atoms nach den Ecken e und e_1.

Durch die Voraussetzung 3) wird die Congruenz der sich berührenden Flächen bei dreifach sich bindenden und der sich berührenden Kanten bei zweifach sich bindenden Atomen verschiedener Elemente hergestellt, sowie eine möglichste Uebereinstimmung in den Anziehungsverhältnissen bei gleichen Graden der Bindung je zweier beliebigen Atome sowohl für den Gleichgewichtszustand als auch für entsprechende Uebergänge. Im Gleichgewichtszustande werden sich ganz allgemein zwei beliebige, einfach, zweifach oder dreifach an einander gekettete Atome befinden, wenn die Verbindungslinie der Schwerpunkte beider Atome im ersten Falle durch die gemeinschaftliche Ecke, im zweiten durch die Mitte der gemeinschaftlichen Kante, im dritten durch die Mitte der gemeinschaftlichen Grundfläche geht. Der Uebergang der dreifachen Bindung in die zweifache und der zweifachen in die einfache ist auch für zwei verschiedene Atome gleicherweise aufzufassen wie bei den oben betrachteten beiden Kohlenstoffatomen.

---

[1]) A. Hantzsch und Alfred Werner haben neulich folgende Grundhypothese aufgestellt: »Die drei Valenzen des Stickstoffatomes sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraëders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird« (diese Berichte XXIII, 18). — Arnold König (a. a. O., S. 4) stellt sich vor, dass die Angriffspunkte der Affinitäten des Sauerstoffatomes, des Schwefelatomes und der Imidogruppe in den Endpunkten einer graden Linie von der durchschnittlichen Länge einer Kohlenstofftetraëderkante gelegen sind.

Nur die Stärke der Bindungseinheit, welche auch für verschiedene Atome nur bei einfacher Bindung im Gleichgewichtszustande voll zur Wirkung gelangt, ist je nach der Art der Atome von verschiedener Grösse. Sie ist eine andere z. B. zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Stickstoffatom als zwischen einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom oder als zwischen zwei Stickstoffatomen oder als zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Ganz allgemein verhalten sich aber im Gleichgewichtszustande die für den Zusammenhalt der Atome wirksamen Einzelanziehungen bei einfacher, doppelter und dreifacher Bindung der nämlichen Atome nach obigen Entwicklungen wie $1 : 0.5774 : 0.3333$ oder die Gesammtanziehungen wie $1 : 2 . 0.5774 : 3 . 0.3333 = 1 : 1.1548 : 1$. Ebenso findet die Ueberführung der dreifachen Bindung in die zweifache statt durch jede Kraft, welche grösser als 0.3333 ist und an einer der drei Bindungsstellen eine Drehung um die gegenüber liegende Kante zu bewirken strebt, und die Ueberführung der zweifachen Bindung in die einfache durch jede Kraft, welche grösser als 0.5774 ist und an einer der beiden Bindestellen eine Drehung in der gegenüber liegenden anderen zu bewirken strebt, unter jedesmaliger Voraussetzung der günstigsten Richtung des Angriffs in e senkrecht zu e k bezw. zu e e_1. Je nach der Art der Atome ist aber die als Einheit gesetzte Anziehung verschieden, welche bei einfacher Bindung im Gleichgewichtszustande zur Wirkung kommt. Die abgeleiteten Grössenverhältnisse gelten daher zwar allgemein für je zwei beliebige verkettete Atome, aber für jedes gegebene verschiedene Paar dient eine andere Einheit als Maassstab. In diesem Sinne sind alle unter Zugrundelegung der eingangs aufgeführten Annahmen 1) und 2) aus der Betrachtung zweier Kohlenstoffatome gezogenen Schlüsse nach Zulassung der Annahme 3) auch übertragbar auf ein- und mehrfache Bindungen zweier Atome beliebiger Art und auf deren Uebergänge in einander.

Die aus den vorgestellten beiden Grundannahmen und auch aus der nachher zugefügten dritten Annahme sich ergebenden Folgerungen stehen mit vielen beobachteten Thatsachen in Einklang und regen zur weiteren Prüfung durch Anstellung einschlägiger Versuche an. Bei ihrer Ableitung wurde festgehalten an einer stets gleichbleibenden Lage der Bindestellen e eines Atoms zu einander und zum Schwerpunkte s, also an der Unveränderlichkeit der Richtungen und der Strecken s e.

Unter gleichen Voraussetzungen sind die dargelegten Anschauungen weiterer Anwendung und Ausbildung fähig für verwickelter zusammengesetzte Verbindungen, bei welchen man eine Abweichung der sich bindenden Atome von dem bei den vorangegangenen Ausführungen

vorausgesetzten Gleichgewichtszustand zugeben muss, d. h. eine Abbiegung der Verbindungslinie der Schwerpunkte zweier Atome von der für den Gleichgewichtszustand gefolgerten Resultante der Bindungseinheiten, wodurch Spannungen in den Berührungspunkten der beiden Atome entstehen.

Solche Spannungen treten auch bei offenen Ketten ein und jedenfalls immer, wenn Schwingungen der Atome in den Bindestellen um die Gleichgewichtslage stattfinden, deren Weite durch Temperaturerhöhung vergrössert wird. In Folge dessen kann theils ohne, theils mit Einwirkung anderer Körper eine chemische Umsetzung stattfinden, welche unter Austritt gewisser sich verbindender oder von einwirkenden Körpern aufgenommener Atome häufig zu einer Ringschliessung Veranlassung giebt, wodurch dann die Rückkehr in die frühere Gleichgewichtslage unter diesen Umständen unmöglich gemacht ist.

Spannungen in den Bindestellen oder Berührungsstellen sind aber unabweisbar als ständige anzunehmen für die meisten Ringe. Jedenfalls aber setzt die Bestandfähigkeit geschlossener Ketten Gleichheit der Spannungen in allen Berührungsstellen der Glieder des Ringes bezw. den Eckpunkten des entsprechenden Polygons voraus. Unter Wahrung dieser Gleichheit lässt sich in Weiterverfolgung der obigen Entwicklungen die zur Ringschliessung erforderliche Abweichung je zweier verketteten Atome von der Gleichgewichtslage und somit die Gestaltung des Polygons berechnen. Das Benzolsechseck z. B. kann wohl ein gleichseitiges sein, wenn man als seine Seiten die gleichen Höhen e k der Kohlenstofftetraëderflächen ansieht, in deren Berührungspunkten als den Ecken gleiche Spannungen herrschen müssen. Aber dann ist es kein genau gleichwinkliges, sondern der dreimal vorkommende Winkel k e k_1 wird etwas verschieden sein von dem mit ihm dreimal abwechselnden Winkel e k e_1. Nimmt man aber wie üblich als Seiten die Entfernungen der frei bleibenden Bindestellen der sechs Kohlenstoffatome, so ist das Benzolsechseck weder gleichseitig noch gleichwinklig, sondern aus zweierlei Seiten und zweierlei Winkeln nur symmetrisch gebildet, wenn auch die Winkel ebenfalls nur wenig verschieden sind. Doch sollen diesbezügliche Verhältnisse hier nicht näher ausgeführt werden.

74. F. Anderlini: Ueber einige Derivate des Cantharidins.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Das Cantharidin ist bis jetzt nur wenig untersucht worden, und trotz der wichtigen Resultate, welche die Arbeiten von Piccard und Homolka zu Tage gefördert haben, ist die Constitution dieses interessanten Körpers noch nicht vollkommen klar gestellt. Da seit der letzten Veröffentlichung des Herrn Homolka bereits vier Jahre verflossen sind, ohne dass er weitere Mittheilungen über Cantharidin gebracht hätte, so habe ich geglaubt, mich dieses Untersuchungsgebietes bemächtigen zu dürfen. Im Nachstehenden erlaube ich mir daher, der Gesellschaft über die bisherigen Ergebnisse meiner Untersuchungen zu berichten und die Bitte auszusprechen, mir dieses Arbeitsfeld auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Ueber die vielen Versuche, die ich mit dem Cantharidin angestellt habe, um Oxydationsproducte desselben zu erhalten, will ich hier nur anführen, dass es durch lange fortgesetztes Kochen mit rauchender Salpetersäure gelingt, das Cantharidin anzugreifen, dass es mir aber bis jetzt nicht möglich gewesen ist, die Reactionsproducte von dem unangegriffenen Cantharidin zu trennen.

Nach den Versuchen von B. Homolka [1]) war es vorauszusehen, dass das Cantharidin sich auch mit Phenylhydrazin verbinden würde; in der That entsteht mit Leichtigkeit ein dem Cantharidoxim entsprechendes Hydrazon; es bildet sich jedoch dabei eine zweite stickstoffreichere Verbindung, deren Constitution ich vor der Hand noch nicht bestimmt habe.

Erhitzt man 1 Theil Cantharidin mit 4 Theilen Phenylhydrazin und 2 Theilen 50prozentiger Essigsäure im Oelbade auf 135—140°, so erfolgt eine wahrnehmbare Reaction, die sich durch Abscheidung einer wässrigen Flüssigkeit zu erkennen giebt. Nach zweistündigem Erhitzen wird die erstarrte Masse zwischen Fliesspapier gepresst und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Auf diesem Wege lassen sich zwei Körper von verschiedener Löslichkeit von einander trennen. Die zuletzt aus den Benzollösungen sich ausscheidende Verbindung ist das Cantharidphenylhydrazon. Zu seiner vollständigen Reinigung wird es noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 237—238°.

Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse festgestellt:

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_3$
C	67.06	67.13	—	67.13 pCt.
H	6.64	6.41	—	6.33 »
N	—	—	9.74	9.79 »

[1]) Diese Berichte XIX, 1082.

Das Hydrazon ($C_{10}H_{12}O_3 . C_6H_5N_2H$) ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Benzol, aber leicht in Aceton. Aus dem Letzteren scheidet es sich bei langsamer Verdunstung in grösseren rhombischen Krystallen aus.

Die zweite Hydrazinverbindung schmilzt, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol und verdünntem Weingeist, bei 130—131°. Sie bildet farblose, in siedendem Wasser und Alkohol leichtlösliche Krystalle, die sublimirbar sind.

Der neue Körper besitzt eine der Formel:

$$C_{16}H_{21}N_4O_2$$

entsprechende Zusammensetzung:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{21}N_4O_2$
C	63.87	63.43	63.78 pCt.
H	6.98	6.43	6.97 »
N	18.87	18.59	18.60 »

Erhitzt man das Cantharidin mit 10 Theilen einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung in Röhren auf 180°, durch 7 bis 8 Stunden, so erhält man durch Eindampfen der entstandenen farblosen Lösung kleine Prismen, die nach einigem Krystallisiren aus verdünntem Weingeist analysenrein sind. Der neue Körper schmilzt bei 200—201° und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel:

$$C_{10}H_{12}(NH)O_3$$

übereinstimmen.

	Gefunden			Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3$
C	61.64	61.46	61.53	61.53 pCt.
H	6.96	7.03	6.73	6.66 »
N	—	—	7.22	7.17 »

Der neue Körper ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig dagegen in der Kälte. Er löst sich auch in starken Säuren. Wie man aus seiner Zusammensetzung ersieht, enthält derselbe eine Imidgruppe an der Stelle eines der vier Cantharidinsauerstoffatome.

Ich hoffe sehr bald in der Lage zu sein, über die hier kurz mitgetheilten Versuche Näheres und Weiteres berichten zu können.

Padua. Istituto Chimico. Februar 1890.

75. Heinrich Goldschmidt und Yngve Rosell: Untersuchungen über die Oxyazo- und Amidoazoverbindungen.

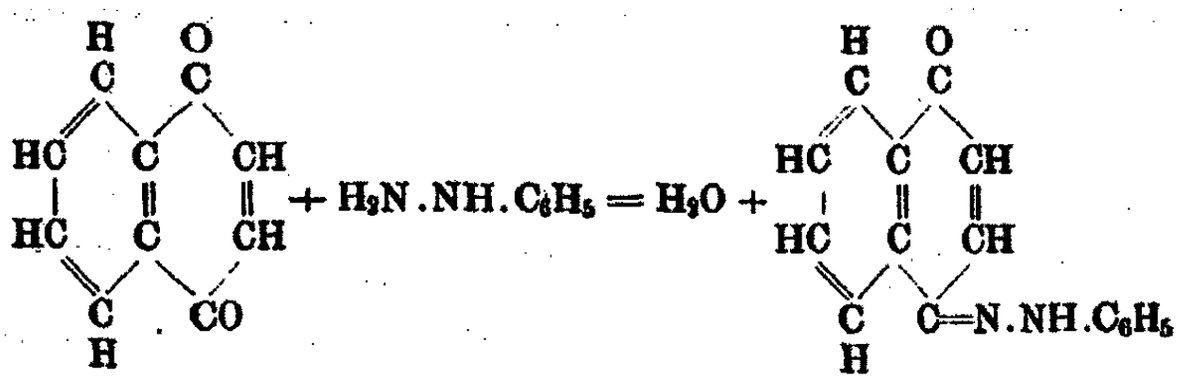
(Eingegangen am 26. Februar.)

I. Oxyazoverbindungen.

Bis vor wenigen Jahren galt für die Oxyazoverbindungen ausschliesslich die Auffassung, dass dieselben Hydroxylsubstitutionsproducte der Azokörper seien. Erst seit dem Jahre 1884 wurden eine Reihe von Bildungsweisen und Reactionen bekannt, welche es als nicht unmöglich erscheinen liessen, dass man es hier nicht mit einer Klasse der Phenole, sondern vielmehr mit Chinonderivaten zu thun habe. Seitdem der Eine von uns es wahrscheinlich gemacht hat, dass das Nitrosophenol nicht die diesem Namen entsprechende Constitution besitzt, sondern das Oxim des Chinons ist [1]), war es nicht unberechtigt, auch das Oxyazobenzol als Chinonderivat, als das Phenylhydrazon des Chinons, $C_6H_4\begin{cases}=O\\=N.NH.C_6H_5\end{cases}$, anzusehen. Entsteht doch nach Kimich [2]) Oxyazobenzol aus Nitrosophenol durch Erhitzen desselben mit Anilinacetat. Unter Zugrundelegung der Chinonoximformel war für diese Reaction folgender Verlauf zu erwarten:

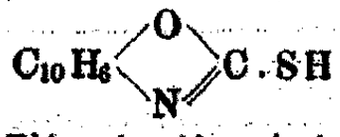
$$C_6H_4\begin{cases}=O\\=NOH\end{cases} + HHN.C_6H_5 = H_2O + C_6H_4\begin{cases}=O\\=N.NH.C_6H_5\end{cases}$$

Ein schwerwiegendes Argument für diese Betrachtungsweise der Oxyazokörper war in der Beobachtung von Zincke und Bindewald [3]) gegeben, wonach das Benzolazo-α-naphtol, dem man bis dahin die Formel $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6OH$ zuertheilt hatte, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Naphtochinon entsteht. Nach dieser Bildungsweise war der Körper α-Naphtochinonphenylhydrazon:

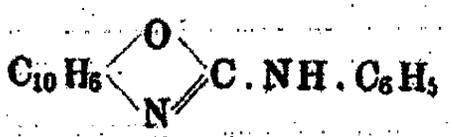


[1]) Diese Berichte XVII, 213.
[2]) Diese Berichte VIII, 1027.
[3]) Diese Berichte XVII, 3026.

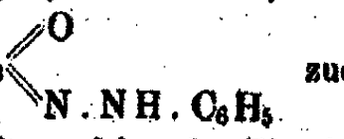
Hinsichtlich der Orthooxyazoverbindungen machte P. Jacobson [1]) die Beobachtung, dass diese durch Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur in Anhydroverbindungen der Orthoamidophenole übergeführt werden. So erhielt er aus Benzolazo-β-naphtol folgende Körper:

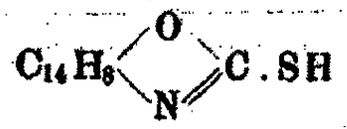


Thiocarbamidonaphtol.

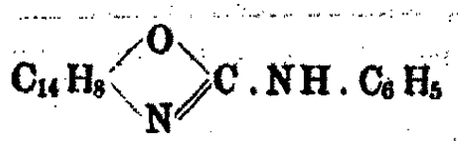


Carbanilamidonaphtol.

Ein ganz analoges Verhalten zeigten aber auch Hydrazone von Orthochinon. Das Phenanthrenchinonphenylhydrazon z. B., dem nach seiner Bildungsweise die Formel  zuertheilt wird, giebt, mit Schwefelkohlenstoff erhitzt, folgende Einwirkungsproducte:



Thiocarbamidophenanthrol.



Carbanilamidophenanthrol.

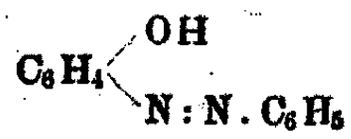
Aus Jacobson's Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass entweder die Orthooxyazoverbindungen Chinonderivate, oder die Hydrazone der Orthochinone Phenole sind. Jedenfalls erscheint es höchst wahrscheinlich, dass beiden Körperklassen analoge Structur zukommt.

Aus dem oben Mitgetheilten ist ersichtlich, dass den Oxyazoverbindungen nach Bildungsweisen und Reactionen zwei verschiedene Constitutionsformeln zuertheilt werden können. Sie gehören demnach zu den tautomeren Verbindungen. Ausgehend von den Anschauungen, welche in der Abhandlung von H. Goldschmidt und A. Meissler [2]) über die Constitutionsbestimmung tautomerer Körper entwickelt sind, haben wir die Constitution der Azokörper festzustellen versucht. Auch hier schien das Phenylcyanat das geeignete Reagens zu sein.

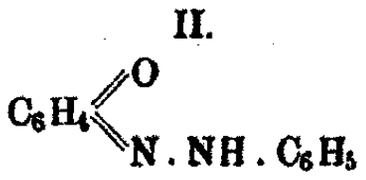
Oxyazobenzol und Phenylcyanat.

Für das Oxyazobenzol kommen folgende zwei Formeln in Betracht:

I.



II.

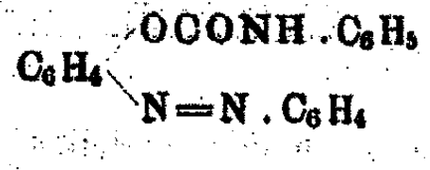


[1]) Diese Berichte XXI, 414; XXII, 3232.

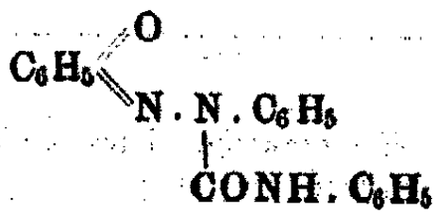
[2]) Diese Berichte XXIII, 253.

Eine Einwirkung von Phenylcyanat war in beiden Fällen möglich. Dem Einwirkungsproduct musste, je nachdem welche Formel die richtige ist, eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen:

I.



II.



Werden Oxyazobenzol und Phenylcyanat (gleiche Moleküle) unter Zusatz von Benzol im Rohr auf 170° erhitzt, so erfolgt eine Einwirkung. Das Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So wurden orangegelbe Nadeln, welche in Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich waren, erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 149°, war also nahezu der des Oxyazobenzols, doch unterschied sich die neue Verbindung von diesem sehr wesentlich durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien. Die Analyse ergab, dass Addition von Oxyazobenzol und Phenylcyanat stattgefunden hatte, also ein Carbanilidooxyazobenzol, $C_{19}H_{15}N_3O_2$, vorlag.

I. 0.164 g gaben 0.4326 g Kohlensäure und 0.0702 g Wasser.

II. 0.1798 g gaben 0.471 g Kohlensäure und 0.084 g Wasser.

III. 0.1204 g gaben 14.9 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

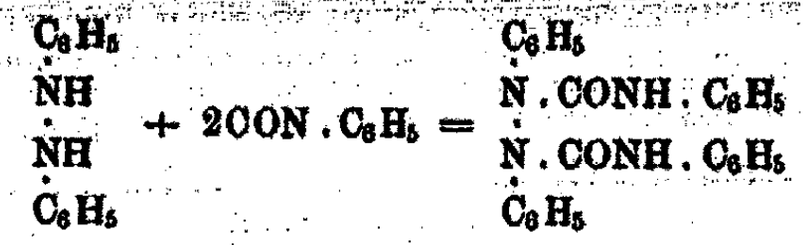
	Gefunden			Ber. für $C_{19}H_{15}N_3O_2$
C	71.94	71.44	—	71.90 pCt.
H	4.75	5.22	—	4.73 »
N	—	—	13.26	13.28 »

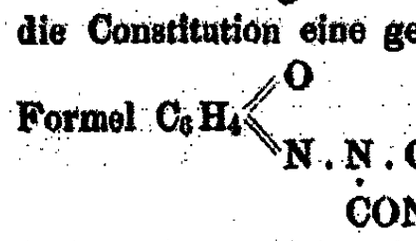
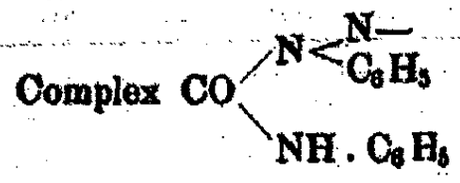
Das Carbanilidooxyazobenzol spaltet sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali äusserst leicht in Oxyazobenzol, Anilin und Kohlensäure. Diese leichte Spaltbarkeit lässt einen Schluss auf die Constitution des Körpers zu. Kömmt ihm die Formel I zu, so ist er ein Phenylcarbaminsäureester, ist er nach Formel II constituirt, eine Art Harnstoff. Erstere werden äusserst leicht durch Alkalien gespalten, letztere sind im Allgemeinen viel beständiger. Man kann demnach in dem oben angegebenen Verhalten ein Argument für Formel I sehen. Indessen können so complicirte Harnstoffe, wie der durch Formel II ausgedrückte, möglicherweise leichter zersetzbar sein, als die einfachen. Es war daher nothwendig, einen ähnlich gebauten Harnstoff darzustellen und sein Verhalten gegen Alkalien zu untersuchen. Eine derartige Verbindung konnte sich bei der

Einwirkung von Phenylcyanat auf Hydrazobenzol

erwarten lassen.

Hierbei sollte folgende Reaction verlaufen:



Ein derartiges Dicarbanilidohydrazobenzol besitzt in Hinsicht auf die Constitution eine gewisse Aehnlichkeit mit einem Körper von der Formel  , welche ja dem Carbanilidoazobenzol unter Annahme der Chinonformel zugeschrieben werden muss. In beiden Fällen hat man es mit Verbindungen zu thun, welche den Complex  enthalten.

Die Einwirkung des Phenylcyanats (2 Moleküle) auf Hydrazobenzol (1 Molekül) wurde bei Gegenwart von etwas Benzol bei 150° vorgenommen. Sie verlief glatt. Das Reactionsproduct war eine graublaue, amorphe Masse, die durch Auskochen mit viel Benzol heller wurde. In allen Lösungsmitteln erwies sie sich unlöslich; der Schmelzpunkt lag bei 218—220°. Die Analysen des durch Auskochen möglichst gereinigten Körpers stimmten auf das erwartete Dicarbanilidohydrazobenzol.

I. 0.2023 g gaben 0.55 g Kohlensäure und 0.1008 g Wasser.

II. 0.1328 g gaben 17.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 719 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{26}H_{22}N_4O_2$
C	74.09	—	73.93 pCt.
H	5.58	—	5.21 »
N	—	13.54	13.27 »

Gegenüber alkoholischer Kalilauge erwies sich das Dicarbanilidohydrazobenzol als äusserst beständig. Selbst bei langem Kochen war eine Anilinabspaltung nicht wahrnehmbar. Auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° wurde es nicht angegriffen, erst bei 200° erfolgte die erwartete Spaltung in Anilin, Kohlensäure und salzsaures Benzidin.

Vergleicht man diese Beständigkeit mit der leichten Spaltbarkeit des Carbanilidooxyazobenzols, so kommt man zum Schluss, dass diese beiden Körper kaum eine analoge Constitution besitzen können. Die

Versuche sprechen dafür, dass die letztere Verbindung ein Phenylcarbaminsäureester ist, dem Oxyazobenzol also die Phenolformel zukommt. Natürlich muss diese Ansicht noch durch weitere Versuche gestützt werden.

Reduction des Carbanilidooxyazobenzols, Carbanilidooxyhydrazobenzol.

Wird das Carbanilidooxyazobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, so tritt ein vollständiger Zerfall ein. Die Reductionsproducte sind Anilin und *p*-Amidophenol:

$$C_{19}H_{15}N_3O_2 + 4H + H_2O = 2C_6H_5 . NH_2 + C_6H_4{<}^{OH}_{NH_2} + CO_2.$$

Ganz anders verläuft die Reduction, wenn man in die alkoholische, mit Eisessig angesäuerte Lösung unter schwacher Erwärmung Zinkstaub in kleinen Portionen einträgt. Es tritt Entfärbung ein und beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wird durch Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen, lanzettförmigen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 155°. Der Analyse zufolge haben sich an das Carbanilidooxyazobenzol zwei Wasserstoffatome angelagert. Die neue Verbindung, $C_{19}H_{17}N_3O_2$, sei als Carbanilidooxyhydrazobenzol bezeichnet.

I. 0.1603 g gaben 0.422 g Kohlensäure und 0.079 g Wasser.
II. 0.188 g gaben 0.4939 g Kohlensäure und 0.0904 g Wasser.
III. 0.1462 g gaben 17.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 723 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{19}H_{17}N_3O_2$
C	71.93	71.65	—	71.47 pCt.
H	5.48	5.34	—	5.33 »
N	—	—	12.86	13.17 »

Die neue Verbindung ist äusserst leicht oxydirbar. Wird die alkoholische Lösung an der Luft erwärmt, so färbt sie sich rasch gelb, indem Carbanilidooxyazobenzol regenerirt wird. Auch beim Liegen des trockenen Körpers an der Luft färbt er sich bald gelb, ganz so, wie das Hydrazobenzol.

Wird die Verbindung mit alkoholischem Kali erwärmt, so zerfällt sie sofort unter Abspaltung von Anilin, indem sich die Flüssigkeit gleichzeitig dunkel färbt. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Salzsäure scheidet sie einen dunklen Niederschlag ab, der sich als etwas verunreinigtes Oxyazobenzol erwies. Die Verseifung ist demnach wohl so verlaufen, dass sich intermediär Oxyhydrazobenzol, $C_6H_5 . NH . NH . C_6H_4OH$, bildet, das aber sofort unter Abgabe von zwei Wasserstoffatomen und theilweiser Reduction in Oxyazobenzol übergeht. Ueber das Oxyhydrazobenzol findet sich in der Literatur

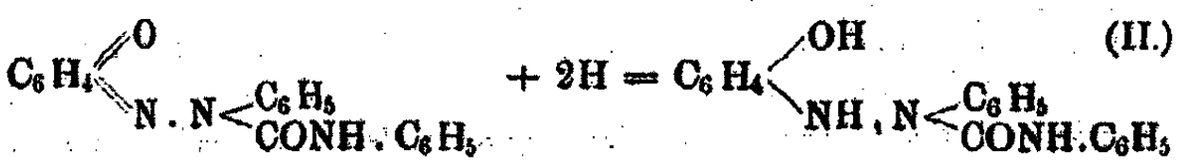
nur eine Angabe von Griess[1]), wonach dieser Körper bei der Reduction des Oxyazobenzols mit alkoholischem Schwefelammonium entstehen soll. Analysirt wurde das Reductionsproduct nicht. Wir haben den Versuch von Griess wiederholt, konnten aber zum Oxyhydrazobenzol nicht gelangen. Es wäre nicht unmöglich, dass der von Griess beschriebene Körper *p*-Amidophenol war, worauf einige seiner Angaben stimmen.

Was die Constitution des Carbanilidooxyhydrazobenzols anbelangt, so ist dieselbe von der des Carbanilidooxyazobenzols resp. des Oxyazobenzols bedingt. Kommen diesen Körpern die mit I bezeichneten Formeln zu, so verläuft die Reduction in folgender Weise:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . OCONH . C_6H_5 + 2H$$
$$= C_6H_5 . NH . NH . C_6H_4 . OCONH . C_6H_5 \quad (I).$$

Das Reductionsproduct ist in diesem Fall ein echter Hydrazokörper und gleichzeitig ein Phenylcarbamineäureester.

Nehmen wir hingegen die Formeln II an, so ist der Reactionsverlauf der folgende:



(II.)

Demnach muss die neue Verbindung gleichzeitig ein Amidophenol und ein Harnstoff sein. Als Phenolderivat müsste sie in wässerigem Alkali löslich sein, welche Eigenschaft sie aber durchaus nicht zeigt. Als Harnstoff sollte sie nur bei höherer Temperatur Anilin abspalten, während sie, wie oben bemerkt, eine derartige Zersetzung äusserst leicht erleidet. Auf Formel II stimmt also das Verhalten des Körpers in keiner Weise, während die leichte Spaltbarkeit und namentlich die überaus leichte Oxydirbarkeit durch die Constitutionsformel I sehr gut erklärt werden. Damit ist ein neues Argument für die Phenolformel des Oxyazobenzols und damit aller *p*-Oxyazokörper erbracht.

Wir schreiben also:

Oxyazobenzol, $C_6H_5 . N = N . C_6H_4OH$,

Carbanilidooxyazobenzol, $C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . OCONH . C_6H_5$,

Carbanilidooxyhydrazobenzol, $C_6H_5 . NH . NH . C_6H_4 . OCONH . C_6H_4$.

Oxyazobenzol und α-Naphtylcyanat.

Wie mit Phenylcyanat, reagirt das Oxyazobenzol auch mit α-Naphtylcyanat, wenn es mit diesem Körper und Benzol auf 170° erhitzt wird. Das Reactionsproduct besitzt denselben Schmelzpunkt, wie das analoge Carbanilidooxyazobenzol, nämlich 149°. Aus der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 212.

Analyse ging hervor, dass die Verbindung $C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . OCONH . C_{10}H_7$ entstanden war.

0.101 g gaben 11.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{17}N_3O_2$
N	12.13	11.44 pCt.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ging der Körper in ein farbloses Dihydroderivat über. Dieses bildete nach dem Umkrystallisiren aus Benzol weisse Nadeln, die den Schmelzpunkt 155°, also denselben, wie das Carbanilidooxyhydrazobenzol, zeigten. Von letzterem unterschied sich der neue Körper sehr wesentlich durch seine ungleich geringere Löslichkeit in Aether. Seine Constitution ist durch die Formel $C_6H_5 . NH . NH . C_6H_4 . OCONH . C_{10}H_7$ gegeben, worauf auch die Analyse stimmt.

0.09 g gaben 10.1 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{19}N_3O_2$
N	12.03	11.38 pCt.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Carbanilidooxyhydrazobenzol.

Im Carbanilidooxyhydrazobenzol müssen sich die beiden Imidwasserstoffe durch Säurereste ersetzen lassen. Wir versuchten daher zunächst ein Diacetylderivat darzustellen. Essigsäureanhydrid wirkt auch in der That auf die Verbindung ein, doch war das Reactionsproduct ein dickes Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Darauf liessen wir auf die Hydrazoverbindung Phenylcyanat reagiren.

Carbanilidooxyhydrazobenzol (1 Mol.) und Phenylcyanat (2 Mol.) wurden mit Benzol einige Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Im Rohr fand sich nach dieser Zeit kein Cyanat mehr vor, hingegen war ein weisser, in Benzol sehr schwer löslicher Körper entstanden. Derselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde er als weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 215—218° gewonnen. Der Analyse zufolge war er durch Vereinigung von 1 Molekül Hydrazokörper mit 2 Molekülen Cyanat entstanden. Er besass die durch die Formel $C_{33}H_{27}N_5O_4$ ausgedrückte Zusammensetzung:

I. 0.1904 g gaben 0.4908 g Kohlensäure und 0.0876 g Wasser.

II. 0.1166 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 720 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{33}H_{27}N_5O_4$
	I.	II.	
C	70.75	—	71.09 pCt.
H	5.11	—	4.85 »
N	—	12.65	12.57 »

Nach ihrer Bildungsweise sollte der neuen Verbindung die Constitutionsformel

zukommen. Indessen ist es nicht sicher, ob sie wirklich Tricarbanilidooxyhydrazobenzol ist. Sie kann nämlich auch von einem Isomeren des Carbanilidooxyhydrazobenzols deriviren, das sich aus diesem, wie weiter unten gezeigt wird, bei höherer Temperatur bildet und dessen Constitution nicht aufgeklärt ist.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigte die Tricarbanilidoverbindung beim Kochen mit alkoholischem Kali. Sie löste sich mit dunkelgrüner Farbe; beim Eingiessen der Lösung in Wasser schied sich ein weisser Körper ab, der sich als Diphenylharnstoff erwies. In der Flüssigkeit war Anilin enthalten, ferner eine geringe Menge eines phenolartigen Körpers vom Schmelzpunkt 206—208° und eine amidophenolartige Substanz, die beide nicht näher untersucht wurden.

Isomeres des Carbanilidooxyhydrazobenzols.

Unter anderen Versuchen, die wir anstellten, um die Auffassung des Carbanilidooxyhydrazobenzols als Hydrazokörper zu prüfen, haben wir auch dasselbe einmal mit Benzaldehyd bis gegen 150° erhitzt. Wir erwarteten, dass hierbei ein Hydrazoïn [1]) $C_6H_5 . N - N . C_6H_4 . \overset{\diagdown\diagup}{CH} . C_6H_5$ $OCONH . C_6H_5$, entstehen würde.

Statt eines solchen bildete sich ein farbloser, in Benzol fast unlöslicher Körper. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte er weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 218—220° vor. Aus der Analyse folgte, dass ein Isomeres des Carbanilidooxyhydrazobenzols vorlag, das Bittermandelöl demnach gar nicht an der Reaction betheiligt war.

0.1397 g gaben 0.4932 g Kohlensäure und 0.0908 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3O_2$
B	70.90	71.47 pCt.
H	5.32	5.33 »

Wir untersuchten hierauf, wie sich Carbanilidooxyhydrazobenzol beim Erhitzen verhalte. Die Verbindung wurde mit Benzol in Röhren eingeschlossen und die Mischung auf 150° erhitzt. In den Röhren fand sich eine dunkel gefärbte Flüssigkeit vor, eine Lösung von regenerirtem Carbanilidooxyazobenzol in Benzol, sowie ein weisser, fester Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist alle an der mit Benzaldehyd gewonnenen Verbindung beobachteten Eigen-

[1]) Cornelius und Homolka, diese Berichte XIX, 2219.

schaften zeigte. Die mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführten Analysen bewiesen, dass ein Isomeres des Carbanilidooxyhydrazobenzols vorlag.

I. 0.1933 g gaben 0.5066 g Kohlensäure und 0.099 g Wasser.
II. 0.1452 g gaben 0.379 g Kohlensäure und 0.0724 g Wasser.
III. 0.1028 g gaben 12.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3O_2$
C	71.47	71.67	—	71.47 pCt.
H	5.69	5.54	—	5.33 »
N	—	—	13.20	13.17 »

Ueber die Constitution des Isomeren lässt sich, da wir die diesbezüglichen Untersuchungen nicht vollenden konnten, noch nichts Bestimmtes sagen. Bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure schien der Körper unverändert zu bleiben. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° trat unter Entwicklung von Kohlensäure Lösung ein. In der salzsauren Flüssigkeit war Anilin enthalten, sowie eine amidophenolartige Substanz. Es schien nicht unmöglich, dass das Carbanilidooxyhydrazobenzol beim Erhitzen Phenylcyanat abspaltet, das dann an ein Stickstoffatom tritt, so dass dem Isomeren etwa die Formel $C_6H_5.N(CONH.C_6H_5).NH.C_6H_4OH$ zukäme. Dagegen spricht aber die Unlöslichkeit des Körpers in Alkalien. Möglicherweise findet auch in der Hitze eine Umlagerung des Hydrazokörpers in ein Diphenylderivat statt. Auch an eine stereochemische Isomerie wurde gedacht, wenn auch das vom Carbanilidooxyhydrazobenzol stark abweichende chemische Verhalten nicht gerade hierfür sprach. Immerhin wurde untersucht, ob nicht andere Hydrazokörper beim Erhitzen in Isomere übergehen. Hydrazobenzol und *p*-Hydrazotoluol wurden mit Benzol längere Zeit auf 150° erhitzt. Hierbei wurde ein Theil der Hydrazoverbindung zur Azoverbindung oxydirt, der Rest erwies sich als unverändert. Die Entstehung eines Isomeren war nicht nachzuweisen.

Versuche mit Orthooxyazokörpern.

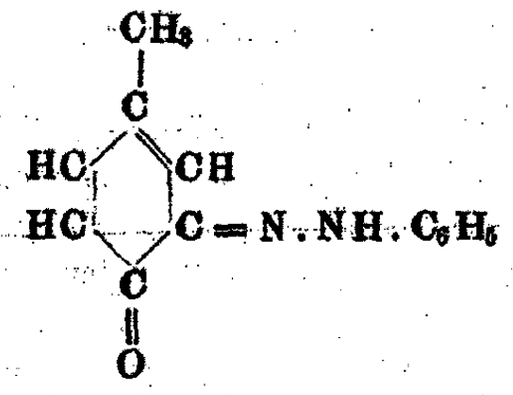
Nachdem sich das Oxyazobenzol, ein Repräsentant der *p*-Oxyazokörper, dem Phenylcyanat gegenüber als reactionsfähig erwiesen hatte, war es zu erwarten, dass die *o*-Oxyazokörper ein ähnliches Verhalten zeigen würden.

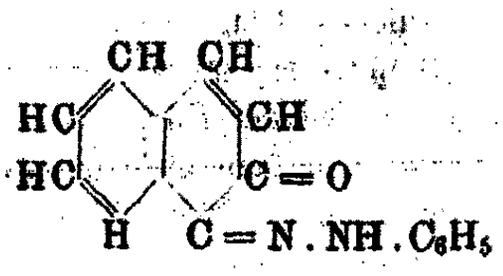
Zunächst haben wir das Benzolazo-*p*-kresol $C_6H_3(CH_3)(1)(N_2.C_6H_5)(3)(OH)(4)$ in den Bereich unserer Untersuchung gezogen. Ueberraschender Weise zeigte es sich aber, dass dieser Körper sich unter keiner Be-

dingung mit dem Cyanat vereinigte. Die Erhitzungstemperatur wurde von 150° successive bis 220° gesteigert. Bei dieser Temperatur trat Zersetzung unter Schwarzfärbung und Bildung von Diphenylharnstoff ein.

Nicht anders verhielt sich das Benzolazo-β-naphtol, $C_{12}H_6 \begin{matrix} N_2 . C_6H_5\,\alpha \\ OH\,\beta \end{matrix}$. Auch hierbei konnte die Bildung eines Carbanilidoderivates nicht erreicht werden.

Diese Unfähigkeit der Orthooxyazokörper, Carbanilidoderivate zu liefern, ist befremdend. Sollten sie vielleicht als Hydrazone von Orthochinon aufzufassen sein? Dann wären die Formeln der beiden von uns untersuchten Glieder dieser Körperklasse zu schreiben:





Für derartig constituirte Körper ist eine Einwirkung von Phenylcyanat nicht unmöglich. Wir haben uns überzeugt, dass Cyanat mit Benzylidenhydrazon, $C_6H_5 . CH = N . NH . C_6H_5$, zu reagiren im Stande ist. Vielleicht kann aber die Reactionsfähigkeit des Hydrazonrestes durch ein benachbartes Sauerstoffatom aufgehoben werden. Wir haben daher das Verhalten des Benzolazoacetons, $CH_3 . CO . CH = N . NH . C_6H_4$, dessen Constitution der oben angenommenen der *o*-Oxyazokörper ganz analog ist, gegen Phenylcyanat untersucht. Hierbei zeigte es sich nun, dass das Benzolazoaceton bei Temperaturen unter 150° gleichfalls kein Carbanilidoderivat liefert. Beim Erhitzen auf 150° tritt totale Zersetzung ein.

Es wäre gewagt, aus derartigen negativen Resultaten einen sicheren Schluss auf die Constitution der Orthooxyazokörper ziehen zu wollen Immerhin scheint es uns, dass durch unsere Versuche die Zahl der Argumente, welche für die Hydrazonformel dieser Körper sprechen, vermehrt worden ist. Hierzu kommt noch, dass auch die Orthoamidoazokörper, wie im Folgenden gezeigt wird, ein Verhalten zeigen, das dafür spricht, dass sie Orthochinonderivate sind.

Phenoldisazobenzol.

Diese Verbindung, der die Formel $C_6H_3 \begin{matrix} OH\ (1) \\ N_2 . C_6H_5\ (2) \\ N_2 . H_6H_5\ (4) \end{matrix}$ zugeschrieben wird, ist gleichzeitig Ortho- und Paraoxyazokörper. Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob sie sich in dem einen oder andern Sinne verhalte.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenoldisazobenzol und Phenylcyanat mit Benzol auf 170° trat Reaction ein. Das Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol, worin es in der Wärme leicht löslich ist, gereinigt. Es bildete kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 133—135°, die sich in Alkohol und Aether leicht lösten. Auffällig ist es, dass auch in diesem Falle das Additionsproduct mit Phenylcyanat nahezu denselben Schmelzpunkt hat, wie der Oxyazokörper selbst (Schmp. 131°). Die Analysen, die mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen herrührten, ergaben, dass ein Carbanilidophenoldisazobenzol, $C_6H_5.NH.COO.C_6H_3(N_2C_6H_5)_2$, vorlag.

I. 0.1 g Substanz gaben 15.5 ccm feuchten Stickstoff bei 22.5° und 722 mm Druck.

II. 0.118 g Substanz gaben 18.3 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

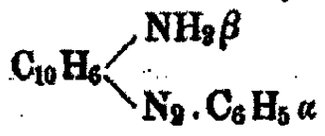
	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{25}H_{19}N_5O_2$
N	16.67	16.66	16.63 pCt.

Die neue Verbindung geht bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in ein weisses Hydroproduct über, dessen nähere Untersuchung aber unterblieb.

Aus unseren Versuchen geht hervor, dass das Phenoldisazobenzol als *p*-Azoxykörper reagirt, ihm also wirklich die oben angegebene Formel zuzuschreiben ist.

II. Amidoazoverbindungen.

Während für die *p*-Amidoazoverbindungen keine triftigen Gründe vorliegen, denselben andere als die bisher üblichen Formeln zuzuertheilen, sind bei den *o*-Amidoazoverbindungen eine Reihe von Beobachtungen gemacht worden, welche gegen die bisherige Auffassung derselben zu sprechen scheinen. Neben die alte Constitutionsformel, nach welcher diese Körper Orthoamidosubstitutionsproducte von Azokörpern sind, ist auf Grund einer Reihe von neu aufgefundenen Reactionen, welche wir Zincke und seinen Schülern verdanken, eine zweite gestellt worden, nach welcher diese Körper als Derivate von Orthochinonen zu betrachten sind. Sie sollen sich von den Orthochinonen ableiten durch Ersatz des einen Chinonsauerstoffs durch den Imidrest, des anderen durch einen Hydrazonrest. So ist z. B. das Benzolazo-β-naphtylamin, dem man bis dahin die Formel



zuertheilt hatte, im Lichte der neuen Auffassung zu schreiben:

oder

je nachdem, was für eine Vorstellung über die Constitution des β-Naphtochinons zu Grunde liegt.

Von den von Zincke aufgefundenen Reactionen der *o*-Amidoazokörper lassen sich namentlich zwei unter Annahme der Chinonformel viel besser interpretiren, als unter Annahme der alten Formel. Es ist dies erstens einmal das Verhalten dieser Amidoazokörper bei der Oxydation, wobei sie zwei Wasserstoffatome verlieren und in Pseudoazimide, $X\begin{<}\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\end{>}N.Y$, übergehen. Die andere Reaction ist das merkwürdige Verhalten der Diazosalze, bei der Reduction beständige Diazohydrüre, $X\begin{<}\begin{matrix}N-NH\\|\quad\;|\\N-NY\end{matrix}\end{>}$, zu liefern. In anderer Beziehung verhalten sich diese Diazosalze allerdings ganz normal, wie wenn sie von einer Base $X\begin{<}\begin{matrix}NH_2\\N_2.Y\end{matrix}$ derivirten.

Da die Orthoamidoazokörper im Sinne zweier verschiedener Formeln reagiren, so sind sie als tautomere Körper zu betrachten. Um ihre Constitution zu ergründen, haben wir die folgenden Versuche ausgeführt, welche so gewählt sind, dass die Möglichkeit von Umlagerungen so weit als thunlich ausgeschlossen ist.

1. Versuche mit Carbodiimiden.

Die Carbodiimide haben die Eigenthümlichkeit, sich mit primären Amiden additionell zu Guanidinen zu vereinigen. Mit Imidoderivaten ist eine solche Reaction nicht möglich. Da es nun bei der Frage nach der Constitution der Amidoazokörper im Wesentlichen darauf hinauskommt, ob sie Amid- oder Imidderivate sind, schien uns die Einwirkung von Carbodiimiden ein geeigneter Weg, die Constitution festzustellen. Wenn z. B. das Amidoazobenzol die ihm gewöhnlich zugeschriebene Constitution $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ wirklich besitzt, so müsste es z. B. mit Carbodiphenylimid in folgender Weise reagiren:

$$C\begin{<}\begin{matrix}N.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{matrix} + H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_5 = C\begin{<}\begin{matrix}NH.C_6H_5\\N.C_6H_4.N_2.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Es sollte das Benzolazotriphenylguanidin entstehen.

Indessen zeigte es sich, dass unter den von uns eingehaltenen Bedingungen eine solche Vereinigung nicht stattfand. Ob die beiden Componenten im molecularen Verhältniss in Benzollösung gekocht oder unter Druck erhitzt wurden, ob sie direct miteinander verschmolzen wurden, stets wurde eine glasige, rothbraun gefärbte Masse erhalten, die nicht krystallisirte und nach ihrem ganzen Verhalten ein Gemenge, keine Verbindung, war. Mit Benzolazo-β-Naphtylamin wurde kein besseres Resultat erzielt.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Wir haben sodann das Carbodiphenylimid durch Carbo-*p*-ditolylimid ersetzt, ohne indess einen besseren Erfolg zu haben. Ebensowenig erreichten wir eine Einwirkung, als wir mit Cyananilid, $C{<}^{N.C_6H_5}_{NH}$, arbeiteten.

Einen Schluss auf die Constitution der Amidoazokörper kann man aus diesen negativen Ergebnissen natürlich nicht ziehen. Die Anwendung der Carbodiimide zur Entscheidung zwischen Amid- und Imidformeln soll übrigens noch eingehender geprüft werden.

2. Amidoazokörper und Phenylcyanat.

a) Amidoazobenzol.

Obgleich das Amidoazobenzol wie die übrigen *p*-Amidoazokörper bisher allgemein als das, was sein Name ausdrückt, angesehen wurde, ist es doch nicht ausgeschlossen, ob ihm nicht vielleicht doch eine andere als die gewöhnliche Formel zukomme. Es könnte möglicherweise das Phenylhydrazon des Chinonimids sein, $C_6H_4{<}^{NH}_{N.NH.C_6H_5}$.

Die Einwirkung von Phenylcyanat konnte vielleicht zur Lösung dieser Frage beitragen.

Es handelt sich um die Entscheidung zwischen den beiden Formeln

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{N=N.C_6H_5} \quad \text{und} \quad C_6H_4{<}^{NH}_{N.NH.C_6H_5}.$$

Unter Annahme der ersten Formel kann die Reaction mit einem Molekül Phenylcyanat nur in folgender Weise verlaufen:

$$\text{I.}\quad C_6H_4{<}^{NH_2}_{N=N.C_6H_5} + CON.C_6H_5 = C_6H_4{<}^{NH.CONH.C_6H_5}_{N=N.C_6H_5}.$$

Unter Annahme der zweiten Formel kann die Reaction in doppeltem Sinne vor sich gehen:

$$\text{IIa.}\quad C_6H_4{<}^{NH}_{N.NH.C_6H_5} + CON.C_6H_5 = C_6H_4{<}^{N.CO.NH.C_6H_5}_{N.NH.C_6H_5}.$$

$$\text{IIb.}\quad C_6H_4{<}^{NH}_{N.NH.C_6H_5} + CON.C_6H_5 = C_6H_4{<}^{NH}_{N.N<{}^{C_6H_5}_{CONH.C_6H_5}}.$$

Man hat also zu entscheiden, welche von den drei möglichen Formeln dem Einwirkungsproduct von Amidoazobenzol und Phenylcyanat, dem Carbanilidoamidoazobenzol, zukommt.

Wird zu einer Lösung von Amidoazobenzol (1 Mol.) in Benzol Phenylcyanat (1 Mol.) hinzugegossen, so entsteht sofort ein orangegelber Niederschlag. Dieser wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die neue Verbindung bildete goldgelbe, durchsichtige Blättchen, die in heissem Alkohol leicht löslich, in Benzol fast unlöslich sind und bei 216° schmelzen. Sie war, wie aus der Analyse hervorging, durch Addition gleicher Moleküle entstanden und ist somit als Carbanilidoamidoazobenzol zu bezeichnen.

I. 0.1962 g Substanz gaben 0.5169 g Kohlensäure und 0.0892 g Wasser.
II. 0.1348 g Substanz gaben 22.1 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 720 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{19}H_{16}N_4O$
C	71.85	—	72.15 pCt.
H	5.07	—	5.07 »
N	—	17.39	17.72 »

Die Substanz wurde der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen. Hiebei wurde Anilin gebildet und eine weisse, krystallinische Substanz, die mit dem *p*-Amidodiphenylharnstoff, $CO<^{NH.C_6H_4.NH_2 p}_{NH.C_6H_5}$ identisch zu sein scheint.

Danach ist die Formel IIb zu verwerfen, denn ein so constituirter Körper müsste bei der Reduction *p*-Phenylendiamin und Carbanilid liefern.

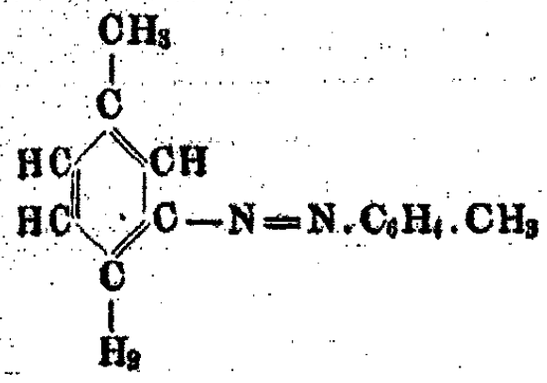
Um eine Entscheidung zwischen den Formeln I und IIa zu treffen, wurde versucht, ob das Carbanilidoamidoazobenzol noch mit einem zweiten Molekül Phenylcyanat reagiren könne. Dies ist nach Allem, was man über die Einwirkung dieses Körpers weiss, bei Formel I ausgeschlossen, ist aber die Constitution des Körpers durch die Formel IIa ausgedrückt, so kann möglicherweise noch ein Molekül Cyanat eintreten unter Bildung des Körpers

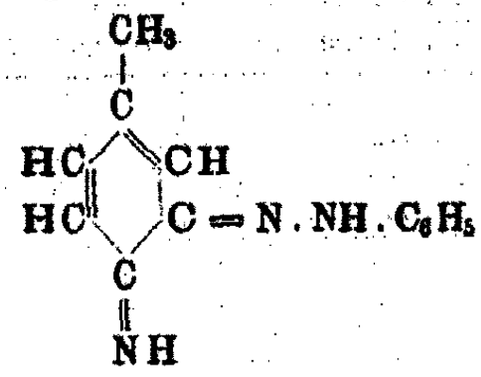
$$C_6H_4<^{N.CONH.C_6H_5}_{N.N<^{C_6H_5}_{CONH.C_6H_5}}$$

Der Versuch hat nun ergeben, dass das Carbanilidoamidoazobenzol mit Phenylcyanat nicht reagirt. Folglich ist kein Grund vorhanden, dem Körper die Formel I nicht zuzuschreiben. Er ist demnach als Benzolazodiphenylharnstoff, $CO<^{NH.C_6H_4.N_2.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$ anzusehen. Dem Amidoazobenzol selbst kommt dann die alte Formel $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ zu.

b) o-Amidoazotoluol.

Diese Verbindung gehört zu den Orthoamidoazokörpern. Ihre Constitution ist durch eine der beiden folgenden Formeln auszudrücken:





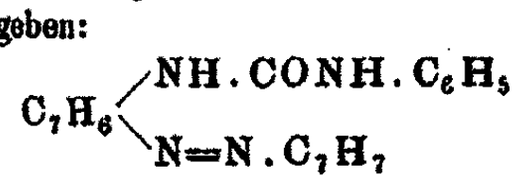
Die Einwirkung von Phenylcyanat auf die Benzollösung des Amidoazotoluols begann schon in der Kälte, durch kurzes Erwärmen wurde sie vollendet. Der braungelbe Niederschlag wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So wurden drusenförmig angeordnete, goldgelbe, zugespitzte Nädelchen erhalten, welche bei 219° schmolzen und in heissem Alkohol ziemlich schwer, in Benzol fast gar nicht löslich waren. Der Körper war der Analyse zufolge Carbanilidoamidoazotoluol.

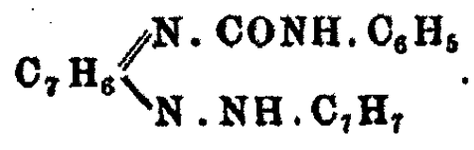
I. 0.202 g gaben 0.5434 g Kohlensäure und 0.1132 g Wasser.

II. 0.1075 g gaben 16 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 722 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O$
C	73.36	—	73.25 pCt.
H	6.22	—	5.81 »
N	—	16.27	16.29 »

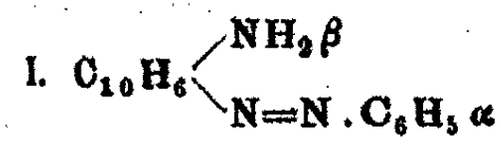
Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde ein weisser Körper vom Schmelzpunkt 195° erhalten, der aller Wahrscheinlichkeit nach der noch nicht beschriebene Amidotolylphenylharnstoff, $CO<^{NH.C_7H_6.NH_2}_{NH.C_6H_5}$, ist. Die Constitution des Carbanilidokörpers ist demnach durch eine der beiden folgenden Formeln gegeben:

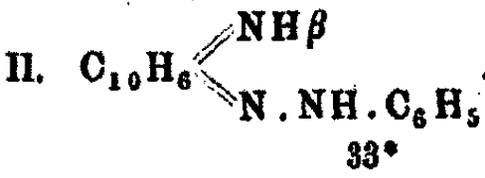




c. Benzolazo-β-naphtylamin.

Dem Benzolazo-β-naphtylamin ist eine der beiden folgenden Formeln zuzuschreiben:





Die Einwirkung von Phenylcyanat auf diesen Körper erfolgt nicht so leicht, wie bei den oben besprochenen Amidoazokörpern. Man muss vielmehr äquivalente Mengen der beiden Körper mit Benzol einige Zeit auf ca. 125° erhitzen. So wird eine orangerothe Krystallmasse erhalten, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Benzol gereinigt wird. Die Verbindung bildet dann orangerothe, drusenförmig angeordnete Nädelchen, die bei 205° schmelzen. Die Analyse stimmte auf ein Additionsproduct $C_{23}H_{18}N_4O$.

0.12 g gaben 17.0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}N_4O$
N	15.33	15.30 pCt.

Wird der Körper mit Benzol im Rohr auf höhere Temperatur, etwa 170° erhitzt, so erleidet er totale Zersetzung. Neben dunklen Schmieren entsteht reichlich Diphenylharnstoff.

Als die Verbindung in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt wurde, entfärbte sich die Flüssigkeit rasch. Beim Eingiessen in Wasser schied sie einen weissen Niederschlag ab, während in der Lösung Anilin nachgewiesen werden konnte. Das weisse Reactionsproduct wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, verfilzten Nädelchen erhalten, welche bei 290° noch nicht schmolzen. Seiner Bildungsweise nach muss der Körper ein Amidonaphtylphenylharnstoff $C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\ \alpha\\NH.CO.NH.C_6H_5\ \beta\end{cases}$ sein, wofür auch die Analyse sprach.

0.082 g gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O$
N	14.99	15.17 pCt.

Einen Amidonaphtylphenylharnstoff haben Bamberger und Schieffelin[1]) durch Einwirkung von Phenylcyanat auf *o*-Naphtylendiamin erhalten. Da derselbe als körniges Krystallpulver beschrieben wird, kann er mit dem von uns dargestellten Körper kaum identisch sein. Ihm muss daher wohl die Formel

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\ \beta\\NH.CO.NH.C_6H_5\ \alpha\end{cases}$$

zuertheilt werden.

Der Verlauf der Reduction beweist, dass dem Carbanilidokörper eine der folgenden Formeln zugeschrieben werden muss:

I. $C_{10}H_6\begin{cases}NH.CONH.C_6H_5\\N{=}N.C_6H_5\end{cases}$ II. $C_{10}H_6\begin{cases}N.CONH.C_6H_5\\N.NH.C_6H_5\end{cases}$

[1]) Diese Berichte XXII, 1317.

Um eine Entscheidung zwischen beiden zu treffen, um also festzustellen, ob die Orthoamidoazokörper wirklich als solche oder aber als *o*-Chinonderivate zu betrachten sind, wurde folgender Versuch angestellt.

Benzolazo-β-naphthylamin wurde anstatt mit einem Molekül Phenylcyanat mit zwei Molekülen bei Gegenwart von Benzol auf 150° erhitzt. Eine Einwirkung beider Cyanatmoleküle war nur dann zu erwarten, wenn der Amidoazokörper ein Chinonderivat ist. Dann sollte eine Verbindung

$$C_{10}H_6\begin{cases} N \cdot CONH \cdot C_6H_5 \\ N \cdot N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CONH \cdot C_6H_5 \end{matrix} \end{cases}$$

entstehen.

Nach mehrstündigem Erhitzen fand sich in den Röhren reichliche Ausscheidung einer hellgelben, krystallinischen Masse nebst einer dunklen Flüssigkeit vor. Druck war fast garnicht wahrzunehmen. In derselben konnte Anilin nachgewiesen werden.

Aus dem festen Product liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus Essigäther drei Körper isoliren. Der am schwersten lösliche war eine in gelben Nädelchen krystallisirende Substanz; ferner war Diphenylharnstoff vorhanden, sowie das oben beschriebene Monocarbanilidoproduct $C_{23}H_{18}N_4O$.

Der gelbe Körper wurde mehrmals aus Essigäther umkrystallisirt. So wurden lebhaft gelb gefärbte, verfilzte Nädelchen erhalten, welche bei 252° schmolzen und in Benzol schwer löslich waren. In concentrirter Schwefelsäure lösten sie sich mit rother Farbe. Bei der Analyse, die mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen vorgenommen wurde, zeigte es sich, dass die neue Verbindung nicht das erwartete Dicarbanilidoproduct war, sondern, dass sie nach der Formel $C_{17}H_{11}N_3O$ zusammengesetzt ist.

I. 0.1514 g gaben 0.4121 g Kohlensäure und 0.0566 g Wasser.
II. 0.1148 g gaben 0.3135 g Kohlensäure und 0.0431 g Wasser.
III. 0.1053 g gaben 14.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 739 mm Druck.
IV. 0.1133 g gaben 15.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 727 mm Druck.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{17}H_{11}N_3O$
C	74.23	74.48	—	—	74.72 pCt.
H	4.15	4.17	—	—	4.02 »
N	—	—	15.52	15.50	15.38 »

Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften. Concentrirte Salzsäure löst sie mit gelber Farbe, durch Ammoniak wird sie unverändert wieder ausgefällt. Wird sie mit concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt, so wird sie vollständig gespalten. Im Rohr war

sehr starker Druck vorhanden. Unter den Spaltungsproducten fanden sich ein Phenol, eine feste Base (β-Naphtylamin), aber kein Anilin vor.

Vergleicht man die Formel $C_{17}H_{11}N_3O$ mit der des Benzolazo-β-naphtylamins, $C_{16}H_{13}N_3$, so findet man, dass im letzteren zwei Wasserstoffatome durch Carbonyl, Kohlenoxyd CO, ersetzt sind. Nimmt man für den Amidoazokörper die Formel I an, so muss das »Carbonyl-benzolazo-β-naphtylamin«: $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N{=}CO \\ N{=}N\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$ geschrieben werden, eine Formel, die sehr unwahrscheinlich ist und den basischen Charakter des Körpers nicht zu erklären vermag. Nimmt man hingegen die Chinonformel für das Benzolazo-β-naphtylamin an, so kann man die Carbonylverbindung schreiben: $C_{10}H_6 \begin{matrix} N-CO \\ \diagup\diagdown \\ N-N-C_6H_5 \end{matrix}$, statt welcher Formel man auch das Schema: $C_{10}H_6 \begin{matrix} N-CO \\ \diagup\diagdown \\ N-N\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$ annehmen kann. Man hat also einen ringförmigen Complex, eine Art Triazin, wodurch der basische Charakter und die relative Beständigkeit gegen Säuren plausibel werden. Die Entstehung des Körpers dürfte wohl so vor sich gehen, dass zunächst ein Dicarbanilidokörper entsteht, der dann unter Abspaltung von Diphenylharnstoff in das Carbonylderivat übergeht:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} N\,.\,CO\,NH\,.\,C_6H_5 \\ \diagup\diagdown \\ N\,.\,N\,CO\,NH\,.\,C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} = CO \begin{matrix} NH\,.\,C_6H_5 \\ \diagup \\ \diagdown \\ NH\,.\,C_6H_5 \end{matrix} + C_{10}H_6 \begin{matrix} N-CO \\ \diagup\diagdown \\ N-N-C_6H_5 \end{matrix}$$

Diphenylharnstoff fand sich thatsächlich unter den Reactionsproducten vor, doch kann derselbe zum Theil wenigstens von der Zersetzung des Monocarbanilidokörpers, der sich ja auch bei der Reaction bildet, herrühren. Wie oben mitgetheilt, ist Diphenylharnstoff eines der Zersetzungsproducte des Monokörpers.

Die Spaltung der Carbonylverbindung beim Erhitzen mit Salzsäure erklärt sich so, dass erstere zunächst unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Benzolazo-β-naphtylamin zerfällt, welch letzteres dann in bekannter Weise in Stickstoff, Phenol und β-Naphtylamin gespalten wird.

Die Entstehung der Carbonylverbindung, welche bei Abschluss von umlagernden Agentien und bei nicht allzu hoher Temperatur vor

sich geht, scheint denn doch dafür zu sprechen, dass dem Benzolazo-β-naphtylamin die Chinonformel $C_{10}H_6\begin{matrix}=NH\\ \diagdown N.NH.C_6H_5\end{matrix}$ zukommt.

Dann muss man aber alle Orthoamidoazokörper als Chinonderivate auffassen. Das *o*-Amidoazotoluol ist zu schreiben:

$$CH_3.C_6H_3\begin{matrix}=NH\\ \diagdown N.NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

3. Einwirkung von Benzaldehyd auf Orthoamidoazokörper.

Vor einigen Jahren hat Berju[1]) gefunden, dass Benzaldehyd mit Amidoazobenzol unter Wasseraustritt reagirt, unter Bildung eines Benzylidenamidoazobenzols, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N=CH.C_6H_5$. Das Amidoazobenzol verhält sich also dabei, wie ein primäres Amin. Die Benzylidenverbindung beschreibt Berju als einen in bei 128° schmelzenden Blättchen krystallisirenden, orangegelben Körper, der beim Erhitzen mit Salzsäure in seine Componenten, Amidoazobenzol und Benzaldehyd zerfällt.

Wir haben nun untersucht, ob sich Orthoamidoazokörper in ähnlicher Weise gegen Benzaldehyd verhalten. Ist diese Reaction auch keine ganz einwurfsfreie für die Constitutionsbestimmung tautomerer Körper, weil das bei der Condensation sich abspaltende Wasser Umlagerung bewirken kann, so ist sie doch immerhin eine sehr glatte, so dass sie vielleicht doch einigen Aufschluss geben kann. Untersucht wurden *o*-Amidoazotoluol und Benzolazo-β-naphtylamin.

a. *o*-Amidoazotoluol.

Amidoazotoluol wurde in kaltes überschüssiges Benzaldehyd eingetragen, wobei es sich auflöste. Nach kurzer Zeit schied die Lösung Krystalle aus und nach einigen Stunden war die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgepresst und aus Weingeist krystallisirt. So wurden farblose, silberglänzende, drusenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 220° erhalten. Die Analyse zeigte, dass sich gleiche Moleküle Aldehyd und Amidoazokörper unter Wasseraustritt vereinigt hatten, dass also Benzylidenamidoazotoluol entstanden war.

0.1143 g gaben 14.0 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$
N	13.14	13.30 pCt.

Sehr auffällig war es, dass das Reactionsproduct ungefärbt war, während das Benzylidenamidoazobenzol orangegelb ist. Es schien

[1]) Diese Berichte XVII, 1400.

daher zweifelhaft, ob die neue Verbindung wirklich Benzylidenamidoazotoluol, $C_6H_5.CH=N.C_7H_6.N_2C_7H_7$ sei. Die Untersuchung des analogen Derivats aus Benzolazo-β-naphtylamin hat wirklich ergeben, dass die Condensation von Benzaldehyd mit Orthoamidoazokörpern anders verläuft, als in der Parareihe.

b. Benzolazo-β-naphtylamin.

Dieser Körper reagirt durchaus nicht so leicht mit Benzaldehyd, als das Amidoazotoluol. Um eine Condensation zu erzielen, muss man ein mit etwas Alkohol versetztes Gemenge gleicher Moleküle von Aldehyd und Amidoazokörper einige Zeit auf 140° erhitzen. In den Röhren war eine weisse, krystallinische Masse vorhanden, die aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurde ein schneeweisses, mikrokrystallinisches Product erhalten, das bei 193° schmolz und in Benzol und Aether schwer löslich war. Nach der Analyse lag Benzolazobenzyliden-β-naphtylamin, $C_{23}H_{17}N_3$ vor.

I. 0.1781 g gaben 0.585 g Kohlensäure und 0.0848 g Wasser.
II. 0.1462 g gaben 17.0 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{23}H_{17}N_3$
C	81.97	—	82.39 pCt.
H	5.28	—	5.07 »
N	—	12.59	12.54 »

Wir untersuchten das Verhalten des Körpers gegenüber Säuren. Die Benzylidenderivate primärer Amine werden durch Säuren sehr leicht in ihre Componenten gespalten, auch das Benzylidenamidoazobenzol erleidet beim Erhitzen mit Salzsäure einen ähnlichen Zerfall. Als der Körper $C_{23}H_{17}N_3$ mit Salzsäure gekocht wurde, konnte eine Regenerirung des Amidoazokörpers und Abspaltung von Bittermandelöl durchaus nicht beobachtet werden. Nun wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. In dem Rohr fand sich, wenn die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war, kein Druck vor. Sie enthielt eine weisse, krystallinische, Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. So wurde der Körper ganz weiss erhalten. Er erwies sich als chlorhaltig und besass den Schmelzpunkt 220°. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{23}H_{18}ClN_3$.

I. 0.1642 g gaben 0.444 g Kohlensäure und 0.0712 g Wasser.
II. 0.1633 g gaben 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 710 mm Druck.
III. 0.2062 g gaben 0.0766 g Chlorsilber.

	Gefunden			Ber. für $C_{23}H_{18}ClN_3$
	I.	II.	III.	
C	73.74	—	—	74.36 pCt.
H	4.82	—	—	4.85 »
N	—	11.29	—	11.32 »
Cl	—	—	9.15	9.43 »

Die Analyse stimmte also auf das salzsaure Salz der Benzylidenverbindung, $C_{23}H_{17}N_3HCl$. Thatsächlich lag auch nichts Anderes vor. Als der chlorhaltige Körper mit Ammoniak übergossen wurde, ging er momentan in eine bei 193° schmelzende, chlorfreie Substanz über, die durch Schmelzpunkt und Analyse als die ursprüngliche Benzylidenverbindung erkannt wurde.

0.104 g gaben 11.7 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 733 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{17}N_3$
N	12.61	12.54 pCt.

Aus diesem Verhalten folgt zweierlei: Erstens ist das Condensationsproduct $C_{23}H_{17}N_3$ ein Körper von ausgesprochen basischen Eigenschaften, da er mit Salzsäure ein Salz liefert, das sich unverändert aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Zum zweiten ist das Condensationsproduct eine äusserst beständige Verbindung, da es bis 150° mit Salzsäure erhitzt werden kann, ohne Benzaldehyd abzuspalten. Keine dieser Eigenschaften steht im Einklang mit der Formel:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} N = CH \cdot C_6H_5 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}.$$

Man wird vielmehr anzunehmen haben, dass der Amidoazokörper im Sinne der Chinonformel reagirt, und dass der Eintritt des Benzaldehydrestes eine Ringschliessung zur Folge hat:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} =NH \\ =N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5 \cdot CHO = H_2O$$

$$+ C_{10}H_6 \begin{matrix} =N-CH \cdot C_6H_5 \\ =N-N \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Das Benzylidenderivat kann auch formulirt werden:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} N-CH \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ N-N \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Die Verbindung steht in naher Beziehung zu der oben beschriebenen Carbonylverbindung:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} =N-CO \\ | \\ =N-N \cdot C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6 \begin{matrix} N-CO \\ | \quad | \\ N-N \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Gleich diesem ist sie eine Art Triazin.

Das oben beschriebene Benzylidenamidoazotoluol wird ebenfalls einen derartigen Ring mit 3 Stickstoffatomen enthalten. Man muss es nach einer der folgenden Formeln schreiben:

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} =N-CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ =N-N \cdot C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} N-CH \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ N-N \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Wenn die Reaction mit Benzaldehyd auch keine absolut unanfechtbare ist, so hat sie doch wieder das total verschiedene Verhalten der Orthoamidoazokörper gegenüber den Paraderivaten gezeigt. Die Wahrscheinlichkeit einer verschiedenartigen Constitution der beiden Körperklassen ist durch sie nur vergrössert worden.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

76. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber ein Nebenproduct der technischen Cocaïnsynthese.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die synthetische Darstellung von Cocaïn aus dem durch Spaltung der Cocaïnbasen nach unserem Verfahren gewonnenen Ecgonin liefert bekanntlich, weil man dabei von sehr reinem Ecgonin ausgehen kann, ein Cocaïn von vorzüglicher Reinheit. Bei der so technisch in grossem Maassstabe ausgeführten Cocaïndarstellung ist es uns indessen durch sorgfältige Aufarbeitung der Mutterlaugen vom synthetischen Cocaïn doch gelungen, ein in sehr kleiner Menge auftretendes neues Cocaïn zu isoliren. Unseren Analysenzahlen nach müssen wir dasselbe für ein Methylcocaïn ansehen. Allerdings liegen die hier für die Methylhomologen sich berechnenden Zahlen in vielen Fällen denen der Grundsubstanzen so nahe, dass sich bei manchen Bestimmungen auch noch an Isomerie denken liesse. Wir stützen daher unsere Anschauung von der Homologie der folgenden Verbindungen wesentlich auf die für die freie Base des neuen Cocaïns und des zugehörigen neuen Ecgonins ermittelten Kohlenstoffzahlen, bei denen die Differenz in der Zusammensetzung etwas besser zum Ausdruck kommt. Das neue Cocaïn entstammt offenbar einem dem Spaltungsecgonin in geringer Menge beigesellten homologen Methylecgonin, welches bei weiterer Verarbeitung zum Cocaïn alle Stadien des Processes in gleicher Weise wie das Ecgonin selbst durchmacht. Das Auftreten dieses Methylhomologen ist aber so spärlich, dass wir aus den Mutterlaugen einer grösseren Anzahl Kilo synthetischen Cocaïns nur etwa 50 g der neuen Verbindung zu isoliren vermochten. Dieser Umstand zwingt uns auch leider, unsere Untersuchung an dieser Stelle vorläufig abzubrechen.

Methylcocaïn, $C_{18}H_{23}NO_4$. Das Methylcocaïn wird aus seinen Salzlösungen durch kohlensaure Alkalien als in der Flüssigkeit nicht erstarrendes Oel abgeschieden. Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn nehmen es leicht auf und hinterlassen es beim Verdunsten ölig. Nach einiger Zeit,

meist nach etwa 12 Stunden, schneller beim Reiben mit einigen Krystallen der Substanz, erstarrt es aber im Exsiccator zu schönen, strahligen, harten Krystallen, die bei 46—47° schmelzen.

	Gefunden			Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4$
C	67.59	67.80	68.20	68.10 pCt.
H	7.14	7.45	7.50	7.33 »
N	4.80	—	—	4.22 »

Die Salze dieser Base besitzen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Das Sulfat krystallisirt in Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser weit schwerer löslich als das des gewöhnlichen Cocaïns. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in schönen, rosettenförmig angeordneten Nadeln oder Säulen, welche bei 209—210° schmelzen. Auf der Zunge ruft dieses Salz dasselbe dumpfe Gefühl hervor, wie die Cocaïnsalze.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 . HCl$
Cl	10.34	10.04 pCt.

Charakteristisch ist das schwerlösliche Nitrat, welches noch aus ziemlich verdünnten wässerigen Lösungen der Methylcocaïnsalze bei Ueberschuss von Salpetersäure krystallinisch ausfällt. Diese Reaction kann zur Unterscheidung und Trennung von gewöhnlichem Cocaïn dienen. In reinem Wasser ist das Nitrat übrigens löslicher, so dass bei anhaltendem Auswaschen ziemlich viel in Lösung geht. Aus siedendem Wasser oder Alkohol lässt sich das Nitrat leicht umkrystallisiren; die glänzenden Kryställchen sind wasserfrei.

Mit Platinchlorid erhält man aus dem salzsauren Salz das

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{23}NO_4 . HCl)_2PtCl_4$,

als einen fast farblosen Niederschlag, der aus heissem Wasser in glänzenden, gelblichen Nadeln krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{23}NO_4 . HCl)_2PtCl_4$
Pt	19.02	18.64 pCt.

Das Golddoppelsalz, $C_{18}H_{23}NO_4 . HCl . AuCl_3$ fällt aus Wasser in amorphen Flocken aus, die unter heissem Wasser zu gelbem Oel zusammenschmelzen. Aus mit Wasser verdünntem Spiritus krystallisirt es in schönen wasserfreien Nadeln, die bei 148° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{24}NO_4AuCl_4$
Au	29.89	29.95 pCt.

Beim Erhitzen mit Wasser wird Methylcocaïn sehr schwer, jedenfalls viel schwerer als Cocaïn zerlegt. Mit Jodwasserstoffsäure gekocht, spaltet es bald Jodmethyl ab. Die Spaltung durch Salzsäure geht gleichfalls viel schwerer als beim Cocaïn vor sich, wahrscheinlich wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Benzoylmethylecgonins. Verdünnte

Salzsäure (z. B. 2 Th. gew. Salzsäure, 1 Th. Wasser) bewirkt daher beim Sieden die Spaltung leichter als rauchende. Die Spaltung erfordert längere Zeit, um vollständig zu werden. Sie verläuft in den beiden Phasen, welche sich auch beim gewöhnlichen Cocaïn wahrnehmen lassen. Zuerst und namentlich mit rauchender Salzsäure bildet sich Methylalkohol und salzsaures Benzoylmethylecgonin; letzteres wird dann weiter in Benzoësäure und salzsaures Methylecgonin gespalten. Bei einer quantitativen Spaltung dieser Art wurde gefunden:

	Gefunden		Berechnet
Benzoësäure	34.0	33.5	34.1 pCt.
Salzs. Methylecgonin	65.9	66.1	66.6 »

In dem Methylcocaïn wurde ferner noch die Menge des abgespaltenen Methyls nach dem Verfahren von Zeisel ermittelt, und dabei ein Methyl auf ein Molekül der Base, also nicht mehr als beim gewöhnlichen Cocaïn, gefunden.

	Gefunden		Ber. für 1 CH_3
CH_3	4.7	4.6	4.7 pCt.

Salzsaures Benzoylmethylecgonin, $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl$,

entsteht in der ersten Phase der Spaltung des neuen Cocaïns mit Salzsäure, indem man die Base mit nur etwa soviel Salzsäure (sp. G. 1.19) als zur Lösung in der Hitze nöthig ist, übergiesst und etwa ½ Stunde bei ca. 90° digerirt. Es lässt sich leicht rein gewinnen, indem man das Reactionsproduct durch Ausäthern von Benzoësäure befreit, auskrystallisiren lässt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei es in schönen, glasglänzenden Säulen erhalten wird.

	Gefunden		Ber. für $C_{17}H_{22}NO_4Cl$
Cl	10.90	10.65	10.45 pCt.

Das Golddoppelsalz $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl . AuCl_3$ ergab:

	Gefunden	Berechnet
Au	30.92	30.60 pCt.

Durch Salpetersäure fällt ein schwer lösliches Nitrat. Die Lösungen der Salze werden durch Sodalösung nicht gefällt. (Unterschied von Methylcocaïn.) Die Spaltung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Benzoësäure	38.8	36.0 pCt.
Salzs. Methylecgonin	69.2	69.3 »

Methylecgonin, $C_{10}H_{17}NO_3$. Durch Zerlegung seines salzsauren Salzes mit Silberoxyd erhalten, bildet es eine in Wasser äusserst lösliche, in absolutem Aethylalkohol unlösliche, in absolutem Methylalkohol sehr schwer lösliche Verbindung. Aus Spuren Wasser enthaltendem Methylalkohol lässt es sich umkrystallisiren oder aus dieser Lösung auch durch Aether fällen. Es schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 264°.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$
C	59.92	59.98	60.30 pCt.
H	8.54	8.47	8.54 »
N	7.51	7.66	7.04 »

Das salzsaure Salz krystallisirt aus heissem Methylalkohol event. bei Zusatz von Aether in Nadeln, die bei 236° schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3.HCl$
Cl	15.59	15.30	15.07 pCt.

Die Kohlenstoffbestimmung ergab, wie wir annehmen wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz, zu niedrige, nahezu auf salzsaures Ecgonin stimmende Zahlen.

Das Golddoppelsalz des Methylecgonins $C_{10}H_{17}NO_3.HCl.AuCl_3$ wird beim Concentriren der mit Goldchlorid versetzten Lösung des salzsauren Salzes in schön citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 220° erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}NO_3.AuCl_3$
Au	36.70	36.51 pCt.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass das Methylcocaïn ein vollständiges Analogon des Cocaïns ist. Die angenommene Methylgruppe kann sich nur im Ecgoninrest befinden; ob im Pyridylkern oder der Seitenkette, liess sich bei dem spärlichen Untersuchungsmaterial natürlich nicht weiter verfolgen.

Nachtrag. Erst nachdem die vorstehende Mittheilung in der Gesellschaftssitzung vorgetragen war, kam durch das in derselben Sitzung erstattete Referat die höchst interessante Abhandlung der Herren Einhorn und Marquardt über das Rechtscocaïn, die sich im vorliegenden Hefte befindet, zu unserer Kenntniss. Das von diesen Chemikern beschriebene neue Ecgonin und Cocaïn zeigen, wie ein Vergleich der beiderseitigen Publicationen erkennen lässt, die grösste Aehnlichkeit mit den vorstehend von uns beschriebenen Verbindungen, selbst bis in feinere Details, z. B. die Schmelzpunkte der salzsauren und Golddoppelsalze hinein. An anderen Punkten wieder findet anscheinend keine Uebereinstimmung statt; so ist das Cocaïn von Einhorn und Marquardt nach deren Angaben ölig, während wir das unsere zum Erstarren und Krystallisiren zu bringen vermochten; so wird auch eine auffallende Schwerlöslichkeit ihres Rechtscocaïnnitrats von Einhorn und Marquardt nicht erwähnt. Die von Letzteren beobachtete Drehungsrichtung ihres neuen Ecgonin- und Cocaïnsalzes habe ich dagegen in Folge ihrer Publication nachträglich auch an unsern Salzen in ungefähr gleicher Stärke constatirt. Eine 9.6procentige Lösung des salzsauren Methylecgonins gab im 2 dm-Rohr eine Ablenkung von + 4.0°. Ferner ergab eine 5.4procentige Lösung des salzsauren Methylcocaïns im 2 dm-Rohr eine

Ablenkung von + 4.5°. Beide Verbindungsreihen bedürfen daher eines eingehenden Vergleichs, um ihre Verschiedenheit oder Identität sicher festzustellen.

Da es nicht besonders wahrscheinlich erschien, dass sich unter den Bedingungen von Einhorn und Marquardt's Versuchen ein methylhomologes Ecgonin bilden sollte, so haben wir, zu unserer Orientirung, deren Versuche sofort wiederholt. Wir fanden die Angaben dieser Chemiker bezüglich der Veränderung des Ecgonins durch Kali durchaus bestätigt und konnten auf diese Weise leicht ihr Rechtscocaïn erhalten. Leider verhinderte die Kürze der Zwischenzeit bisher den erforderlichen eingehenderen Vergleich, dessen baldiger Durchführung aber nichts im Wege steht. Vielleicht erweist sich unser Methylcocaïn als das Homologe zu Einhorn und Marquardt's Rechtscocaïn. Im Fall der Identität beider Verbindungen würde allerdings nach der Ursache unserer etwas abweichenden Analysenzahlen oder nach der Möglichkeit der Bildung des Methylhomologen in dem Process von Einhorn und Marquardt weiter geforscht werden müssen.

---

77. C. Liebermann: Zur Kenntnis der Isozimmtsäure.

[Fortsetzung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Februar vom Verfasser.)

Soweit es mein beschränktes Material an Isozimmtsäure gestattet, habe ich die Untersuchung dieser Säure weiter fortgesetzt. Zunächst habe ich noch einige weitere scharfe Uebergänge der Isozimmtsäure in Zimmtsäure constatirt.

Verhalten der Isozimmtsäure gegen concentrirte Schwefelsäure.

Isozimmtsäure wurde in ihrem 5—6fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bei 50° C. gelöst und eine Viertelstunde bei dieser Temperatur gelassen. Beim Eingiessen in Wasser entstand sofort ein krystallinischer Niederschlag, der sich als reine Zimmtsäure erwies. Die Umlagerung erfolgt so gut wie quantitativ.

Verhalten gegen Jod.

1 Theil Isozimmtsäure und 2 Theile Jod wurden, in Schwefelkohlenstoff gelöst, 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler

erhitzt. Lässt man hiernach die Lösung auf eine Uhrschale tropfen, die sich auf dem siedenden Wasserbade befindet, so entweicht nicht allein der Schwefelkohlenstoff, sondern bei weiterem Zutropfen reinen Schwefelkohlenstoffs in die warme Schale sehr bald auch alles Jod. Die auf dem Uhrglase zurückgebliebene Substanz erwies sich als reine Zimmtsäure im gleichen Gewicht der angewandten Isozimmtsäure.

Eine Lösung von Isozimmtsäure und Jod in Schwefelkohlenstoff, die 4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen gestanden hatte, war frei von Isozimmtsäure. Letztere war ganz in Zimmtsäure übergegangen, die als ein einziger grosser, prachtvoll ausgebildeter, Krystall am Boden des Gefässes angewachsen war.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid.

Mit Essigsäureanhydrid auf 220° erhitzt, ergab die Isozimmtsäure ein Anhydrid, das sich wie Zimmtsäureanhydrid verhielt und beim Kochen mit Soda glatt in Zimmtsäure überging.

Verhalten gegen Methylalkohol und Salzsäure.

Bei Behandlung des isozimmtsauren Silbers mit Jodmethyl hatte ich, wie in der vorigen Abhandlung[1]) bereits erwähnt, Isozimmtsäuremethyläther als ein Oel erhalten, welches bei der Spaltung durch alkoholisches Kali Isozimmtsäure wieder zurück ergab. Ich habe seitdem diesen Aether auch analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . CH_3$
C	73.72	74.07 pCt.
H	6.37	6.17 »

Als dagegen die methylalkoholische Lösung der Isozimmtsäure mit Salzsäuregas gesättigt stehen gelassen wurde, wurde ein Aether erhalten, der sich als Zimmtsäureäther erwies, da er bei der Verseifung glatt Zimmtsäure lieferte.

Verhalten gegen überhitztes Wasser.

Diesen Versuch stellte ich in der Hoffnung an, dass die Isozimmtsäure sich der Atropasäure analog verhalten, und wie diese durch überhitztes Wasser in die polymere Isatropasäure übergeht, so in die polymeren Truxillsäuren sich verwandeln würde. Die Isozimmtsäure blieb aber, im Rohr mit viel Wasser lange Zeit erhitzt, nicht allein bei 130° unverändert, sondern noch bis zu einer in Absätzen auf 220° gesteigerten Temperatur. Bei letzterer bildete sich schon viel Styrol, und als die Versuchstemperatur während 6 Stunden auf 260°

[1]) Diese Berichte XXIII, 141.

erhöht wurde, war die Isozimmtsäure fast ganz in Styrol und Zimmtsäure verwandelt. Truxillsäure entsteht also unter diesen Bedingungen nicht.

Zur Constitution der Isozimmtsäure.

Ich habe mir noch die Frage vorgelegt, ob die Isozimmtsäure nicht etwa als ein Lacton einer Phenylmilchsäure betrachtet werden könnte, namentlich auch im Hinblick darauf, dass Lactone der Nitrophenylmilchsäuren aus den Arbeiten von Einhorn[1]), Basler[2]) und Prausnitz[3]) thatsächlich bekannt sind. Dann konnte die Isozimmtsäure wegen ihres Ueberganges mit Chlor- und Bromwasserstoff in Phenyl-β-chlor- und Phenyl-β-brompropionsäure nur das Lacton der β-Phenylmilchsäure, $C_6H_5-CH\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix}CO$, sein. Mit dieser Formel würden die meisten der von mir angegebenen Umsetzungen der Isozimmtsäure: ihr Uebergang in Zimmtsäure bei der Destillation oder mit Jod oder Schwefelsäure, die Bildung der Phenyl-β-chlorpropionsäure (resp. Phenyl-β-brompropionsäure) mit Chlor und Bromwasserstoff u. s. w. wohl vereinbar sein.

Dem gegenüber zeigt aber die Isozimmtsäure eine ganze Reihe von Eigenschaften nicht, welche ein derartiges Lacton besitzen sollte, und wie sie auch das *o*-Nitrophenylmilchsäurelacton, das ich mir zum Vergleich nach Einhorn's Vorschrift darstellte, besitzt. Während, wie zu erwarten war, die Lösung des *o*-Nitrophenyl-β-milchsäurelactons neutral reagirte und sich in Ammon und Sodalösung nicht löste, zeigt die Isozimmtsäure in folgenden Richtungen einen den Lactonen ganz entgegengesetzten Charakter. Ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen reagiren stark sauer, sie löst sich in kaltem Ammon und Sodalösung, sie zersetzt in der Kälte die Carbonate der alkalischen Erden. Sie verhält sich also wie eine starke einbasische Säure; durch Vermittlung des Silbersalzes lässt sich auch ihr Aether leicht darstellen. Diese Eigenschaften stehen in geradem Gegensatz zu denen der Lactone. Das Gleiche zeigt folgender Versuch, aus dem sich auch ergiebt, dass die Isozimmtsäure nicht im Stande ist, in Phenyl-β-milchsäure unter den Bedingungen überzugehen, unter denen die Lactone die Salze der zugehörigen Oxysäuren geben. Isozimmtsäure wurde 1. kalt in Barytwasser gelöst, 2. eine halbe Stunde mit Barytwasser gekocht, der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat im Luftpumpenexsiccator zur Krystallisation verdunstet. In

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2208.
[2]) Diese Berichte XVI, 3004.
[3]) Diese Berichte XVII, 596.

beiden Fällen wurde ein in kleinen Blättern krystallisirendes Baryumsalz erhalten. Dasselbe enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche sowohl beim Trocknen bei 110° als auch bei ca. einwöchigem Verweilen der Substanz im Exsiccator entweichen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$
Bei 110° entweichendes H_2O	7.10	7.28 pCt.

Das bei 110° (Analyse I und II), wie das bei gewöhnlicher Temperatur entwässerte Salz (Analyse III) zeigte den genau gleichen und der Formel $(C_9H_7O_2)_2Ba$ des isozimmtsauren Baryums entsprechenden Baryumgehalt:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ba$
Ba	31.80	31.96	32.19	31.76 pCt.

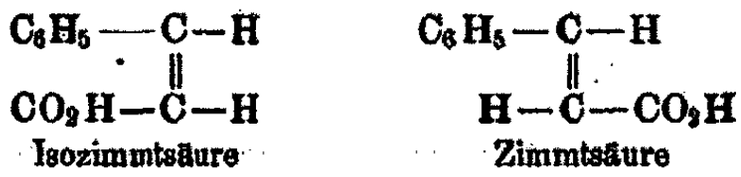
und die vorsichtig in Freiheit gesetzte Säure war reine Isozimmtsäure.

Als Gegenversuch wurde nun noch die nach Fittig[1]) und Binder aus Phenyl-β-brompropionsäure dargestellte Phenyl-β-milchsäure in ihr Baryumsalz umgewandelt. Dasselbe krystallisirt den vorhandenen Angaben nach wasserfrei und verlor lufttrocken auch bei 115° kein Wasser mehr. Bei letzterer Temperatur getrocknet besass es noch immer die Zusammensetzung des phenyl-β-milchsauren Baryums:

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_9O_3)_2Ba$
Ba	29.49	29.33 pCt.

und ergab bei der Zersetzung mit Säuren Phenyl-β-milchsäure, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Ligroïn, ihre Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser und ihren bei 95° liegenden Schmelzpunkt ganz und gar von der Isozimmtsäure unterscheidet. Hieraus ergiebt sich auch noch, dass Phenyl-β-milchsäure durch Wasserabspaltung nicht in Isozimmtsäure überzugehen geneigt ist.

Mit dem Gesammtverhalten der Isozimmtsäure verträgt sich demnach nur die sterische Formel gut, und im Anschluss an die Anschauungen von Wislicenus wird man am besten der Isozimmtsäure und Zimmtsäure die Formel



Isozimmtsäure

Zimmtsäure

zuertheilen. Erwähnt sei, dass auch die elektrische Leitfähigkeit der Isozimmtsäure, welche Hr. Professor W. Ostwald zu untersuchen die Güte hatte, nach dessen Ansicht mit dieser Annahme gut übereinstimmt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 131.

Hr. Prof. Ostwald erhielt folgende Zahlen:

Isozimmtsäure.

$\mu_\infty = 352$

v	μ_v I.	μ_v II.	k
50.06	29.78	30.08	0.000156
100.1	41.65	42.03	157
200.2	57.51	57.9	158
400.5	78.75	79.4	159
801	105.6	105.9	158

K = 0.0158

Zimmtsäure hat k = 0.00355, also einen fast 5 mal kleineren Werth.

Vorstehende Zahlen zeigen jedenfalls, dass die angewandte Isozimmtsäure durchaus einheitlich war, da andernfalls die elektrische Leitfähigkeit mit der wechselnden Verdünnung statt der hier gefundenen ganz constanten Zahlen für k sehr schwankende hätte ergeben müssen.

Isozimmtsäure hatte ich noch gehofft, als Begleiterin auch der synthetisch aus Bittermandelöl dargestellten Zimmtsäure aufzufinden. Hr. Dr. A. Bannow hatte die Güte, meine Absicht dadurch zu unterstützen, dass er in der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum eine Synthese von 20 kg Zimmtsäure ausführen liess und mir die Aetherausschüttlungen der so erhaltenen Rohzimmtsäure, also den löslichsten Antheil derselben, in dem sich die Isozimmtsäure befinden musste, gütigst zur Verfügung stellte, wofür ich Hrn. Dr. Bannow auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte. Das Gewicht der mir übergebenen in Aether leichter löslichen Säureparthie betrug 680 g. Dieselbe enthielt noch Zimmt-, namentlich aber sehr viel Benzoësäure, welche offenbar von der Oxydation des angewandten Bittermandelöls herrührt. Das Säuregemisch habe ich mit aller Sorgfalt ganz in der Weise aufgearbeitet, wie ich dies für die Gewinnung der Isozimmtsäure in meiner früheren Abhandlung (l. c.) beschrieben habe, ich konnte aber keine Spur von Isozimmtsäure daraus gewinnen. Da die Isozimmtsäure hierbei nicht hätte übersehen werden können, muss ich annehmen, dass bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bittermandelöl Isozimmtsäure nicht gebildet wird.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

79. A. Clausius: Ueber 2.7-Dioxynaphtalin.

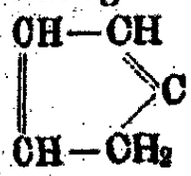
[Mittheilung aus dem chem. Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 24. Februar.)

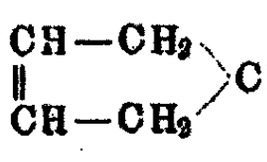
Die Dioxynaphtaline, welche die Hydroxylgruppen nicht in demselben Kern enthalten, sind noch wenig untersucht worden, obwohl sie nach verschiedenen Richtungen Interesse verdienen und in neuerer Zeit durch ihre Einführung in die Technik leichter zugänglich geworden sind.

Von den Derivaten, welche sich aus derartigen Dioxynaphtalinen herstellen lassen können, erscheinen die Chinone und die Ketochloride als die wichtigeren und allgemeineres Interesse erweckenden.

Verhalten sich diese Dioxyverbindungen in der Weise, dass die beiden hydroxylhaltigen Kerne gleichmässig reactionsfähig sind, nehmen sie also z. B. zwei Oximgruppen oder zwei Azoreste auf resp. wirkt Chlor auf die beiden Hälften des Moleküls so ein, wie auf α- oder β-Naphtol, so konnte die Darstellung von Dichinonen oder besser gesagt Tetraketonen resp. entsprechenden Ketochloriden keine Schwierigkeiten bereiten. Des Weiteren durfte dann auch wohl erwartet werden, dass diese Derivate dieselben Umwandlungen zeigen würden, wie die Naphtalinderivate, welche nur in einem Kern 2 CO-Gruppen oder $CO-CCl_2$ enthalten; es musste die Darstellung von Derivaten gelingen, welche zum Pentin und Penten



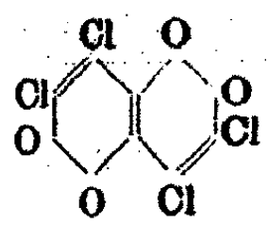
und

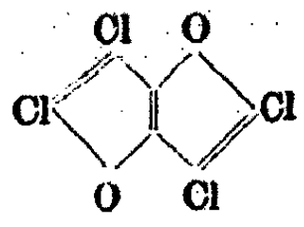


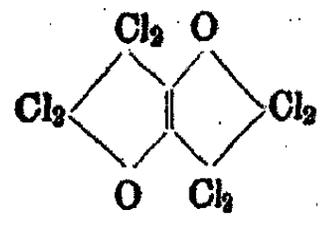
in derselben Beziehung stehen,

wie Benzol zum Naphtalin.

Ein Dioxynaphtalin, welches die beiden Hydroxylgruppen in der β-Stellung enthält, könnte entsprechend den Umwandlungen des β-Naphtols die folgende Abkömmlinge liefern:





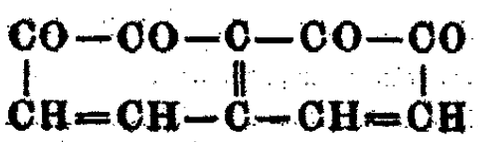


und durch Spaltung der letzteren Verbindung endlich eine gewiss interessante Dicarbonsäure:

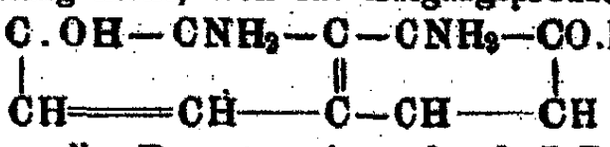
Auf Veranlassung von Professor Zincke habe ich nun das von Ebert und Merz zuerst dargestellte, später von Weber untersuchte

2.7-Dioxynaphtalin [1]), welches uns in grosser Reinheit von Hrn. Dr. v. Gerichten freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, in der angegebenen Richtung untersucht, also auf die Ueberführbarkeit in Chinon- und Ketochloridderivate geprüft, aber leider nicht mit dem gewünschten Erfolg.

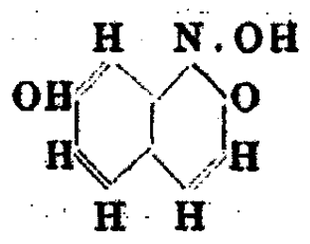
Die Darstellung eines Chinons von der Formel:

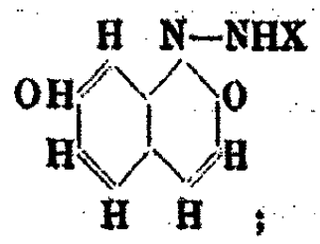


oder der Derivate desselben gelang nicht, weil das Ausgangsproduct, das Diamidodioxynaphtol



sich nicht darstellen liess; gegen alles Erwarten nimmt das 2.7-Dioxynaphtalin nur eine Oximgruppe und nur einen Azorest auf, es entstehen Verbindungen, welchen die folgenden Formeln zukommen:

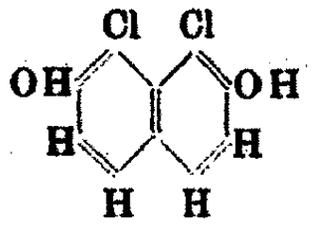


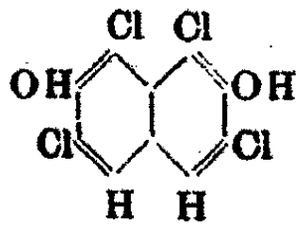


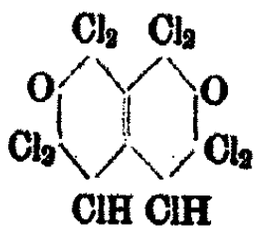
aus diesen kann die Amidoverbindung leicht bereitet und in ein Oxy-β-Naphtochinon, dessen Constitution ohne Weiteres ersichtlich ist, übergeführt werden, letzteres giebt aber mit Chlor behandelt keine krystallisirenden Derivate.

Die Darstellung eines Ketochlorids aus dem 2.7-Dioxynaphtalin ist dagegen gelungen, man kann ein Dekachlordiketoderivat durch langandauernde Einwirkung von Chlor erhalten; chlorärmere Ketochloride konnten nicht abgeschieden werden und als einziges Zwischenproduct liess sich nur ein zweifach gechlortes Dioxynaphtalin erhalten. Das Dekachlorid lässt sich wie im Allgemeinen die Ketochloride durch Zinnchlorür reduciren, es entsteht ein Tetrachlordioxynaphtalin; Spaltungen in der einen oder anderen Richtung liessen sich dagegen nicht durchführen.

Die Formeln der erhaltenen Chlorverbindungen sind jedenfalls folgende:

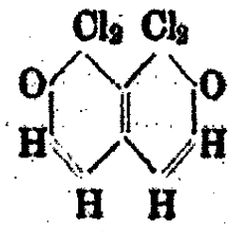


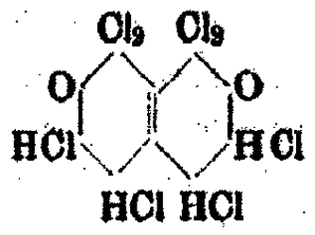




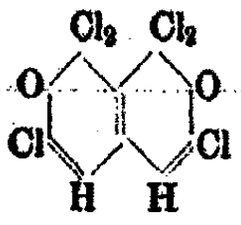
[1]) Nomenclatur nach Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 247, 310. $\beta_1 = \beta_1$ nach Reverdin und Nölting.

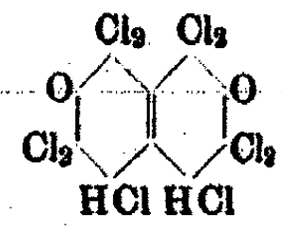
Man muss annehmen, dass die Einwirkung des Chlors ebenso verläuft, wie es Zincke und Kegel beim β-Naphtol beobachtet haben, zunächst entsteht also das Dichlorderivat, welches in die folgenden beiden Derivate durch die weitere Einwirkung von Chlor übergeht:





Letzteres wird nun 2 Moleküle Salzsäure verlieren und dafür 2 Moleküle Chlor addiren, womit die Einwirkung des Chlors ihr Ende erreicht:





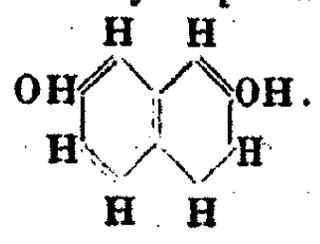
Die Formel des Tetrachlordioxynaphtalins ergiebt sich aus der des Dekachlorids.

Bei dem β-Naphtol gelang es Zincke und Kegel die Dichlorderivate in β-Chinonderivate überzuführen, bei den hier erwähnten Verbindungen konnte eine entsprechende Umwandlung nicht erreicht werden.

Endlich habe ich auch noch die beiden Hydroxylgruppen resp. die eine Hydroxylgruppe durch den Anilinrest ersetzt und so complicirte Phenylnaphtylaminderivate hergestellt. Die Ueberführung gelingt aber nur schwierig, so dass ich weitere Versuche mit den so dargestellten Verbindungen unterlassen musste.

Im Folgenden beschreibe ich die erhaltene Verbindung einschliesslich des Dioxynaphtalins, bei welchem ich einen höheren Schmelzpunkt beobachtet habe, als angegeben worden ist.

2.7-Dioxynaphtalin,



Den Angaben von Ebert und Merz [1]) und von Weber [2]) über dieses Dioxynaphtalin habe ich nur wenig hinzuzufügen, ich fand

---

[1]) Diese Berichte IX, 609.
[2]) Diese Berichte XIV, 2206.

den Schmelzpunkt desselben, gleichgültig ob aus heissem Wasser oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde, bei 190°, also um 4° höher wie die genannten Forscher angeben; ein Dunkelwerden fand nicht statt. Aus heissem Wasser krystallisirte es in langen, derben Nadeln, aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in feinen, weissen Nadeln, aus Essigsäure in Blättchen.

Von Salpetersäure und Chromsäure wird es heftig angegriffen, die entstehenden Producte sind indessen schlecht charakterisirt und konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden. In alkalischer Lösung tritt schon durch den Sauerstoff der Luft Oxydation ein, die Lösung bräunt sich.

0.2856 g lieferten 0.7814 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.

	Berechnet [1]) für $C_{10}H_8O_2$	Gefunden
C	75.00	74.62 pCt.
H	5.00	4.91 »

Zur Controlle habe ich noch die Acetyl- und Benzoylverbindung dargestellt und analysirt.

Acetylverbindung. Wurde mit Hülfe von Acetylchlorid dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt; sie bildet dann weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 136° schmelzen, während Weber nur 129° fand.

Wendet man bei der Darstellung keinen zu grossen Ueberschuss von Acetylchlorid an und lässt im geschmolzenen Rohr ruhig stehen, so krystallisirt die Acetylverbindung in grossen, farblosen, gut ausgebildeten Prismen, welche anscheinend monoklin sind.

0.1686 g lieferten 0.4255 g Kohlensäure und 0.0752 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$	Gefunden
C	68.85	68.82 pCt.
H	4.91	4.95 »

Benzoylverbindung. Wurde durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 150° erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

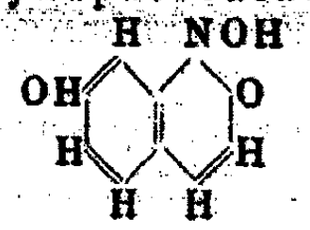
Farblose, glänzende Blättchen, welche bei 139° schmelzen, womit die Angaben von Weber übereinstimmen.

0.1341 g lieferten 0.3864 g Kohlensäure und 0.0554 g Wasser.

	Ber. für $C_{24}H_{16}O_4$	Gefunden
C	78.26	78.58 pCt.
H	4.34	4.59 »

[1]) C = 12, N = 14, Cl = 35.5, O = 16, Ag = 108. Die Verbrennungen sind, wenn nichts besonderes bemerkt wird, im Sauerstoffstrome ausgeführt worden.

1.2.7-Oxynaphtochinonoxim,



Diese Verbindung, welche auch als 1.2.7-Nitrosodioxynaphtalin bezeichnet werden kann, entsteht, wenn man das Dioxynaphtalin möglichst fein in Wasser vertheilt, überschüssige Salzsäure hinzufügt und dann unter guter Kühlung mit der berechneten Menge von Natriumnitrit versetzt. Es scheidet sich ein rothbrauner, amorpher Niederschlag aus, welcher sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt, man erhält kleine, glänzende, bräunlich-gelbe Nadeln, welche sich über 200° dunkler färben und bei ungefähr 235° schmelzen.

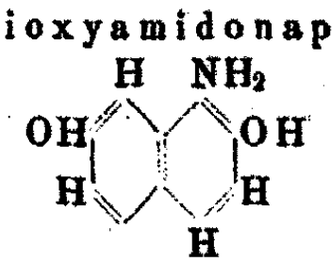
I. 0.1582 g lieferten 0.3690 g Kohlensäure und 0.0548 g Wasser.
II. 0.1133 g lieferten 7.6 ccm Stickstoff bei 16.5° und 749 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_7O_3N$		Gefunden
C	63.49	63.61 pCt.
H	3.70	3.84 »
N	7.40	7.68 »

Ein Acetylderivat der Verbindung liess sich nicht darstellen, mit Acetylchlorid und mit Essigsäureanhydrid wurden schmierige Producte erhalten.

Die Einführung einer zweiten Nitrosogruppe gelang nicht, setzt man von vornherein bei der Darstellung die zur Bildung einer Dinitrosoverbindung nöthige Menge vom Natriumnitrit hinzu, so bleibt die Hälfte der salpetrigen Säure unverändert und man kann die freie Säure leicht nachweisen, sobald die Hälfte des Natriumnitrits zugesetzt ist.

1.2.7-Dioxyamidonaphtalin,



Die freie Amidoverbindung ist wenig beständig, sie oxydirt sich rasch an der Luft unter Blaufärbung; das salzsaure Salz ist beständiger und kann leicht durch Reduction der Nitrosoverbindung mit Zinnchlorür erhalten werden.

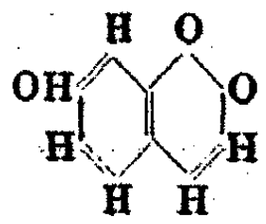
Man vertheilt dieselbe in Wasser, setzt Salzsäure und die berechnete Menge von Zinnchlorür zu und erwärmt gelinde bis Alles in Lösung gegangen, die bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird filtrirt und mit viel concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch Ausscheidung des

salzsauren Salzes der Amidoverbindung in grauweissen, kleinen, glänzenden Nadeln oder Blättern erfolgt, durch Auflösen in heissem Wasser und Ausfällen mit Salzsäure können dieselben gereinigt werden; alle diese Operationen müssen rasch ausgeführt werden, da das Salz an der Luft sich leicht blau färbt.

0.1725 g lieferten 0.1172 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_5(OH)_2NH_2HCl$		Gefunden
Cl	16.78	16.80 pCt.

7.1.2-Oxynaphtochinon,



Diese mit dem Juglon und dem gewöhnlichen Oxynaphtochinon isomere Verbindung entsteht durch Oxydation der oben beschriebenen Amidoverbindung; man löst das salzsaure Salz derselben in Wasser und giesst die Lösung in überschüssige verdünnte Eisenchloridlösung, wodurch ein rothbrauner, amorpher Niederschlag entsteht, welcher zuerst mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser andauernd ausgewaschen werden muss, um das anhaftende Eisen zu entfernen.

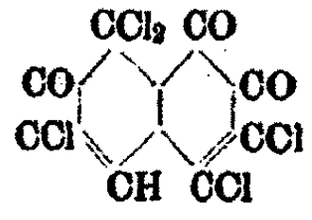
Die Verbindung liess sich nicht umkrystallisiren; in Aether, Chloroform und Benzol ist sie unlöslich, in Alkohol und Eisessig dagegen leicht löslich und fällt auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen wieder amorph aus. Die Analyse wurde deshalb mit der gut ausgewaschenen und bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ausgeführt.

0.2135 g lieferten 0.5352 g Kohlensäure und 0.0697 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6O_3$		Gefunden
C	68.95	68.36 pCt.
H	3.44	3.62 »

In Alkali löst sich die Verbindung mit rothbrauner Farbe; auch von schwefligsaurem Natron wird es gelöst, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfonverbindung, da sich auf Zusatz von Säuren das Oxychinon nicht wieder ausscheidet.

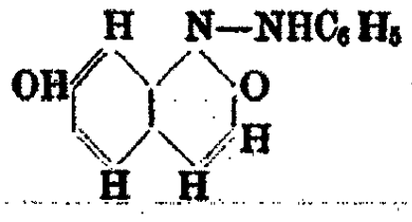
Durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Essigsäure hoffte ich die Verbindung einerseits in ein Ketochlorid, andererseits in gechlortes Chinon umwandeln zu können, nämlich in



Eine Einwirkung findet auch statt, aber es war mir nicht möglich, aus den erhaltenen harzigen Producten eine krystallisirte Verbindung abzuscheiden.

Das Juglon lässt sich direct aus dem 1.5-Dioxynaphtalin durch Oxydation darstellen [1]); scheinbar verhält sich das 2.7-Dioxynaphtalin ganz ähnlich, man erhält wenigstens bei der Oxydation mit Chromsäure ein Product, welches dem oben beschriebenen Oxychinon sehr ähnlich ist, aber nicht in wünschenswerther Reinheit erhalten werden konnte.

1.2.7-Benzolazodioxynaphtalin,



Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, lässt sich der Diazorest $N=N.C_6H_5$ nur einmal in das Dioxynaphtalin einführen, nicht zweimal wie man auf Grund der Constitution des letzteren erwarten sollte. Die entstehende Verbindung ist daher nichts anderes als ein Hydroxylderivat des bekannten Benzolazo-β-naphtols, welches keine Hydroxylgruppe mehr enthält und daher nach Zincke als ein Hydrazon des β-Naphtochinons aufgefasst werden kann; diesem Gedanken trägt die obige Formel Rechnung.

Zur Darstellung verfährt man in derselben Weise wie bei der Darstellung der Azoverbindung des β-Naphtols; man löst das Dioxynaphtalin in überschüssiger verdünnter Natronlauge, fügt Eis hinzu und lässt nun langsam unter gutem Umrühren die berechnete Menge von Diazobenzolchlorid in wässeriger Lösung hinzufliessen.

Die Azoverbindung bildet sich sofort, sie wird nach dem Ansäuern abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Das Benzolazodioxynaphtalin bildet prächtige, schwarzgrüne dicke Nadeln von starkem Metallglanz; es ist in heissem Alkohol und in heissem Benzol leicht löslich und schmilzt bei 220°.

Es ist schwer verbrennlich und die Analysen haben zu wenig Kohlenstoff ergeben, während bei den Derivaten bessere Zahlen erhalten wurden.

I. 0.2054 g im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0.5399 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.

II. 0.1254 g mit Kupferoxyd gemischt, lieferten 0.3302 g Kohlensäure und 0.0552 g Wasser.

III. 0.2180 g lieferten 20.6 cbm Stickstoff bei 16.5° und 737 mm Druck.

---

[1]) Bernthsen und Semper, diese Berichte XX, 939.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	72.72	71.68	71.81	—	pCt.
H	4.54	5.10	4.88	—	»
N	10.60	—	—	10.64	»

In Alkali ist die Azoverbindung löslich, indem sich das Alkalisalz bildet, aus diesem können dann leicht durch Fällung mit verschiedenen Metallsalzen unlösliche Salze dargestellt werden.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid tritt ein Acetylrest ein, beim Behandeln des Natriumsalzes mit Bromäthyl entsteht der Aethyläther.

Acetylverbindung. In Uebereinstimmung mit der angenommenen Formel kann nur ein Acetyl an Stelle von Wasserstoff in die Verbindung eingeführt werden; man kocht einige Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am umgekehrten Kühler, giesst in Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Glänzende, stahlblaue Nädelchen oder Blättchen mit röthlichgelbem Reflex. Schmelzpunkt 181°.

I. 0.1164 g lieferten 0.3023 g Kohlensäure und 0.0486 g Wasser.

II. 0.1369 g lieferten 11.2 cbm Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck.

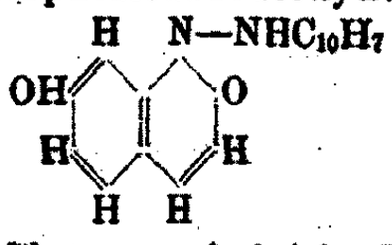
	Ber. für $C_{19}H_{14}O_3N_2$	Gefunden
C	70.58	70.82 pCt.
H	4.57	4.63 »
N	9.15	9.27 »

Aethyläther. Zur Darstellung desselben löst man die Azoverbindung in Alkohol, setzt die berechnete Menge von Natriumäthylat hinzu und erhitzt nun am Rückflusskühler einige Zeit mit überschüssigem Bromäthyl. Der beim Erkalten resp. nach dem Verdampfen eines Theiles des Alkohols abgeschiedene Aether wird am besten aus heissem Eisessig umkrystallisirt; er bildet dunkelgrüne, würfelähnliche Krystalle von starkem Metallglanz; in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°.

0.1740 g lieferten 0.4723 g Kohlensäure und 0.0887 g Wasser.

	Ber. für $C_{18}H_{10}O_2N_2$	Gefunden
C	74.00	74.02 pCt.
H	5.48	5.65 »

1.2.7-β-Naphtalinazodioxynaphtalin,



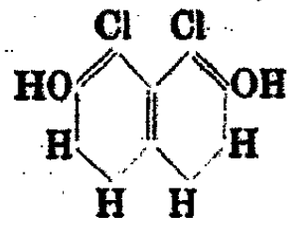
Zur Darstellung verfährt man wie bei der Darstellung der Benzolazoverbindung; an Stelle von Diazobenzolchlorid wird β-Diazonaphtalinchlorid angewandt.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in metallisch glänzenden grünlichen Nadeln, welche bei 202° schmelzen.

0.1471 g lieferten 11.4 ccm Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{14}O_2N_2$		Gefunden
N	8.88	8.81 pCt.

1.8.2.7-Dichlordioxynaphtalin,



Man löst das Dioxynaphtalin in der 10fachen Menge Eisessig und leitet unter Abkühlung so lange Chlor ein, bis eine reichliche Menge von farblosen weissen Nadeln sich abgeschieden hat; dieselben werden abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Die Mutterlauge und die abgesaugte Flüssigkeit kann zur Darstellung der höheren Chlorverbindungen dienen.

Das Dichlordioxynaphtalin bildet derbe weisse Nadeln, welche bei 192° schmelzen.

I. 0.1872 g lieferten 0.3621 g Kohlensäure und 0.0482 g Wasser.

II. 0.1923 g lieferten 0.2386 g Chlorsilber.

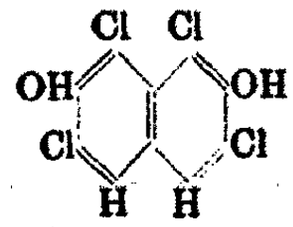
Ber. für $C_{10}H_6O_2Cl_2$		Gefunden
C	52.40	52.72 pCt.
H	2.62	2.86 »
Cl	31.00	30.69 »

Acetylverbindung. Mit Acetylchlorid dargestellt. Weisse Nadeln, bei 195° schmelzend, in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

0.1507 g lieferten 0.1376 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$		Gefunden
Cl	22.68	22.56 pCt.

1.3.6.8.2.7-Tetrachlordioxynaphtalin,



Durch directe Substitution konnte diese Verbindung nicht erhalten werden, ebenso wenig wie aus β-Naphtol durch Einwirkung von Chlor ein Dichlornaphtol erhalten werden kann.

Das Tetrachlorderivat entsteht aber leicht aus dem gleich zu beschreibenden Dekachlordiketon durch Reduction. Man löst dasselbe in Essigsäure auf und setzt nach und nach in kleinen Antheilen

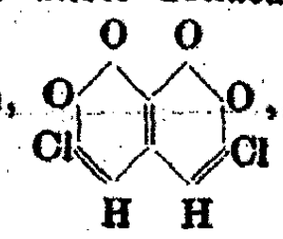
einen Ueberschuss von Zinnchlorür hinzu; die Flüssigkeit erwärmt sich, scheidet kleine Nädelchen ab und erstarrt schliesslich beim Erkalten zu einem dicken Brei. Man saugt ab und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

Das Tetrachlorid bildet feine lange Nadeln, welche bei 176° schmelzen, in Alkohol und heissem Eisessig ist es leicht löslich.

I. 0.1314 g lieferten 0.1884 g Kohlensäure und 0.0147 g Wasser.
II. 0.1099 g lieferten 0.2108 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_4Cl_4O_2$		Gefunden
C	40.26	39.86 pCt.
H	1.34	1.24 »
Cl	47.65	47.45 »

Durch Oxydation konnte dieses Tetrachlorid übergehen in ein

Dichlor-$\beta\beta$-naphtochinon,  , ganz in derselben Weise,

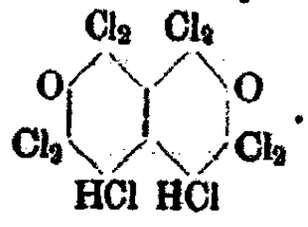
wie das Dichlor-β-naphtol von Zincke und Kegel in Monochlor-β-naphtochinon übergeführt worden ist. Allein alle Versuche, welche ich angestellt habe, um diesen für weitere Untersuchungen wichtigen Körper zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat. Oxydation tritt sowohl mit Salpetersäure als auch mit Chromsäure ein, aber die entstehenden Producte waren stets harziger Natur und konnte ein einheitlicher Körper nicht abgeschieden werden.

Acetylverbindung. Weisse bei 196° schmelzende Nadeln, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich.

I. 0.2567 g lieferten 0.4096 g Kohlensäure, die Wasserbestimmung verunglückte.
II. 0.1692 g lieferten 0.2553 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_8Cl_4O_4$		Gefunden
C	43.97	43.51 pCt.
H	2.00	— «
Cl	37.17	37.29 «

Dekachlor-2.7-diketohydronaphtalin,



Dieses Ketochlorid, das einzige, welches ich bis jetzt aus dem Dioxynaphtalin gewinnen konnte, ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf die Dioxyverbindung. Zur Darstellung desselben leitet

man andauernd (2—3 Tage) einen langsamen Strom von Chlor in die essigsaure Lösung (1 : 10) des Dioxynaphtalins; das zunächst sich ausscheidende Dichlorderivat löst sich später wieder auf und die anfangs dunkele Flüssigkeit wird heller; ist sie vollständig mit Chlor gesättigt, so bleibt sie verschlossen etwa 8 Tage an einem kühlen Orte stehen, es setzen sich dann an den Wandungen des Gefässes grosse farblose Krystalle ab, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wird, um nochmals mit Chlor behandelt zu werden. Beim Stehen findet wieder Abscheidung statt und diese Operationen werden so lange wiederholt, bis die stark chlorhaltige Flüssigkeit keine Krystalle mehr absetzt, dann erst lässt man verdunsten, wobei noch ziemlich viel des Dekachlorids gewonnen wird, aber verunreinigt mit einem braunen Oel, welches durch Abpressen entfernt wird. Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin gereinigt; man erhält so schön ausgebildete, farblose octaëdrische Krystalle, welche unter stürmischer Zersetzung bei 200° schmelzen. In Alkohol, Eisessig und Benzin ist die Verbindung ziemlich schwer löslich.

I. 0.2252 g lieferten 0.1949 g Kohlensäure und 0.0114 g Wasser.
II. 0.2313 g lieferten 0.6514 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_2Cl_{10}O_2$		Gefunden
C	23.59	23.61 pCt.
H	0.39	0.56 «
Cl	69.74	69.64 «

Einen directen Beweis für die angenommene Constitution der Verbindung, deren Entstehung oben erklärt worden ist, habe ich nicht erbringen können, alle die charakteristischen Reactionen, welche das Ketochlorid $C_6H_4\begin{cases}CCl_2-CO\\ \quad\quad\quad|\\ CHCl-CCl_2\end{cases}$, mit welchem das Dekachlorid verglichen werden kann, auszeichnen, bleiben hier aus oder führen zu unpraktischen Producten. Nur die Reduction mit Zinnchlorür verläuft glatt, sie führt, wie schon erwähnt, zu einem Tetrachlordioxynaphtalin, während man im Hinblick auf das Verhalten des Pentachlor-β-Ketohydronaphtalins eine Hexachlorverbindung erwarten durfte.

Schwefligsaures Natron führt keine Reduction herbei, sondern nur Abspaltung von Salzsäure, man erhält ein Product, welches sich auch durch Einwirkung von essigsaurem Kali darstellen lässt; es schmilzt bei 220°, zeigt alle Eigenschaften einer reinen Substanz, gab aber bei der Analyse Zahlen, aus welchen sich eine einigermaassen wahrscheinliche Formel nicht berechnen lässt.

2.7-Dianilidonaphtalin.
(2,7-Phenylamidonaphtalin.)

Die Darstellung dieser Verbindung geschah durch Erhitzen des Dioxynaphtalins mit Chlorcalcium und Anilin, angewandt wurden 4 Theile Chlorcalcium und doppelt so viel Anilin als die Theorie erfordert. Die Temperatur wurde bis auf 280—290° gesteigert und die Einwirkung 18 Stunden andauern gelassen.

Der dunkle Röhreninhalt wird zunächst, um Chlorcalcium zu entfernen, mit Wasser ausgekocht, die zurückbleibende braune Masse mit Alkali ausgezogen, um unverändertes Dioxynaphtalin resp. das Oxymonoanilid in Lösung zu bringen, dann in Alkohol gelöst und andauernd mit Thierkohle gekocht. Ein Theil der Verunreinigungen wird so entfernt und gelingt die völlige Reinigung nunmehr leicht durch fractionirte Fällung mit Wasser und Umkrystallisiren der reineren Fractionen aus heissem Benzol.

Farblose, glänzende Blättchen, welche bei 168° schmelzen.

I. 0.1668 g Substanz lieferten 0.5212 g Kohlensäure und 0.0889 g Wasser.

II. 0.1826 g Substanz lieferten 14.4 ccm Stickstoff bei 10.5° und 748 mm Druck.

Ber. für $C_{22}H_{18}N_2$		Gefunden
C	85.16	85.21 pCt.
H	5.80	5.92 »
N	9.03	9.27 »

Acetylverbindung. Die Verbindung nimmt leicht 2 Acetylgruppen auf, welche natürlich an Stelle der beiden Wasserstoffatome in die beiden Imidgruppen treten. Man kocht einige Zeit mit Essigsäureanhydrid, giesst in Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren mit heissem Alkohol.

Kleine, etwas gelblich gefärbte Krystalle, welche bei 197.5° schmelzen.

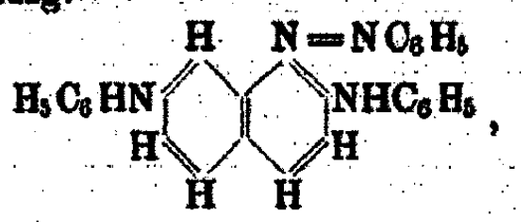
I. 0.2526 g lieferten 0.7299 g Kohlensäure und 0.1274 g Wasser.

II. 0.2578 g lieferten 15.8 ccm Stickstoff bei 10° und 743 mm Druck.

Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_2$		Gefunden
C	79.18	79.09 pCt.
H	5.58	5.60 »
N	7.10	7.17 »

Benzolazoverbindung. Wie das Dioxynaphtalin, so nimmt auch das daraus dargestellte Dianilidoderivat nur einen Azorest auf, wenn

es mit Diazosalzen zusammengebracht wird; mit Diazobenzolchlorid entsteht die Verbindung:

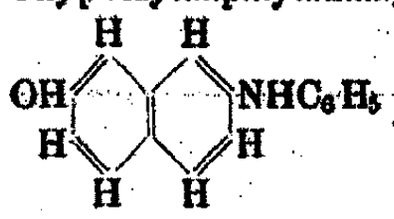


welche durch überschüssiges Diazosalz nicht verändert wird. Dieselbe bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, kleine bräunliche Nädelchen.

0.1945 g lieferten 21.8 ccm Stickstoff bei 10° und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{22}N_4$	Gefunden
N 13.52	13.17 pCt.

2.7-Oxyanilidonaphtalin.
(2.7-Oxyphenylnaphtylamin.)



Diese Verbindung entsteht in kleiner Menge bei der oben beschriebenen Darstellung des Dianilidonaphtalins und geht beim Reinigen desselben in die alkalische Flüssigkeit über, man fällt mit Salzsäure aus und reinigt durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzin und Benzol.

Kleine, etwas gefärbte Nädelchen, welche bei 163° schmelzen, in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich.

0.1521 g lieferten 8.2 ccm Stickstoff bei 9° und 730 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{13}NO$	Gefunden
N 5.95	6.22 pCt.

---

79. Robert Demuth und Victor Meyer: Ueber die von E. Guinochet beschriebene „isomere Carballylsäure".

(Eingegangen am 26. Februar.)

Vor Kurzem[1]) theilte E. Guinochet mit, dass durch 36-stündiges Erhitzen von Aconitsäure mit 4 Atomen Brom auf 115—120° eine Tribromcarballylsäure entstehe, welche bei der Entbromung mittelst Natriumamalgams eine neue, von der Carballylsäure in jeder Hinsicht verschiedene, aber ihr gleich zusammengesetzte Säure[2]) gebe. Da

[1]) Compt. rend. 108, 300.
[2]) Compt. rend. 108, 906.

die Carballylsäure weder ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom noch doppelte Bindung enthält, nach der van't Hoff'schen Theorie daher Isomerie bei ihr nicht erwartet werden kann, so erschien es wichtig, die neue Säure auf ihre Structur zu prüfen, wie dies bereits Auwers und der Eine von uns kürzlich hervorgehoben haben. Wir haben die Säure deshalb dargestellt und untersucht. Schon bei der Bereitung der Säure fiel uns der enorme Druck auf, welcher in den Versuchsröhren herrschte und welcher bewirkte, dass viele der angewandten Röhren explodirten. Diesen Uebelstand konnten wir erst vermeiden, als wir etwas Wasser in die Röhren brachten, welches den bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoff absorbirt. Allein auch so war der Druck noch ein sehr starker — ein Beweis, dass ausser der in normaler Weise gebildeten Bromwasserstoffsäure noch andere Gase in grösserer Menge entstehen. Dieser Umstand machte es uns sehr zweifelhaft, dass der Verlauf der Reaction wirklich der von Guinochet angegebene sei. Im Uebrigen konnten wir leicht die von Guinochet beschriebene, schwer lösliche gebromte Säure und aus dieser mit Natriumamalgam auch die bromfreie Säure erhalten. Die Ausbeute an gebromter Säure ist, wie bei der starken Gasentwicklung nicht Wunder nehmen kann, gering. Die Producte, welche man erhält, wenn man genau nach Guinochet's Vorschrift ohne Wasser-, oder unter Zusatz von etwas Wasser arbeitet, sind völlig die nämlichen.

Während wir mit dieser Arbeit beschäftigt waren, machte uns unser College am hiesigen Institute, Herr Privatdocent Dr. P. Jacobson, auf die grosse Aehnlichkeit aufmerksam, welche die Guinochet'sche Säure nach dessen eigener Beschreibung mit der Bernsteinsäure —, die sog. »Tribromcarballylsäure« mit der Dibrombernsteinsäure besitzen. In der That sind die Angaben Guinochet's eine genaue Beschreibung der allgemein bekannten Eigenschaften dieser beiden Säuren. Auch seine Analysen stimmen, zumal bei der bromfreien Substanz, noch besser mit den Formeln dieser Säuren, als mit den von ihm angenommenen, überein:

Sog. Tribromcarballylsäure:

	Guinochet fand:		Berechnet für Tribromcarballylsäure:	Berechnet für Dibrombernsteinsäure:
C	17.37	17.38	17.43	17.39 pCt.
H	1.70	1.73	1.21	1.45 »
Br	58.4	58.01	58.11	58.0 »

Sog. isomere Carballylsäure.

	Guinochet fand:		Berechnet für die neue Carballylsäure:	Berechnet für Bernsteinsäure:
C	40.64	40.58	40.90	40.68 pCt.
H	5.23	5.20	4.54	5.08 »

Sehr beweisend ist namentlich die Wasserstoffbestimmung der bromfreien Säure.

Unsere Versuche ergaben denn auch die hiernach nicht mehr zu bezweifelnde Identität. Die in Wasser schwer lösliche gebromte Säure, welche alle Eigenschaften der Dibrombernsteinsäure zeigte, wurde mit Natriumamalgam entbromt und lieferte so reine Bernsteinsäure. Um dieselbe mit aller Sicherheit zu identificiren, haben wir sie durch längeres Erhitzen mit frisch destillirtem Chloracetyl nach dem Verfahren von Anschütz [1]) in ihr Anhydrid verwandelt. Dieses krystallisirte aus dem erkalteten Acetylchlorid in chemisch reinem Zustande aus und wurde mit einem, in gleicher Weise aus käuflicher Bernsteinsäure bereiteten Anhydride verglichen. Beide Präparate schmolzen, gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt, scharf in demselben Momente bei 119° C. und erwiesen sich in jeder Hinsicht identisch.

Die Reaction verläuft also unter Absprengung zweier Atome Kohlenstoff aus einem Molekül Aconitsäure. Dies erklärt den hohen Druck in den Röhren, welcher vorwiegend von Kohlensäure herrührt.

Wir wollen diese Notiz nicht schliessen, ohne auf die völlige Richtigkeit der thatsächlichen Angaben Guinochet's hinzuweisen. Er arbeitete in jeder Hinsicht correct, und nur bei der Deutung seiner Resultate ist ihm ein Irrthum zugestossen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

80. Julius Hausmann: Ueber das Nitrobenzil und seine isomeren Dioxime.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Nach der Theorie von K. Auwers und V. Meyer sind nicht alle Orthodiketone befähigt, stereochemisch isomere Oxime zu bilden. Beim Anisil, *p*-Tolil und den in einem Phenylkern substituirten Benzilen lassen sich dieselben Isomerien der Oxime, wie beim Benzil selbst voraussehen. Beim Phenanthrenchinon, Diacetyl u. a. sind derartige Isomerien nicht zu erwarten. Für die vier genannten Ketone ist diese Ansicht von K. Auwers und V. Meyer sowie R. Stierlin experimentell bestätigt worden. Zur weiteren Prüfung der Theorie ist es aber nothwendig, noch andere Benzile von möglichst verschiedenartiger

[1]) Ann. Chem. Pharm. **226**, 8.

chemischer Natur in der bezeichneten Richtung zu untersuchen. Derartige Arbeiten sind im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen. Ich berichte im Folgenden über eine derselben, welche das Mononitrobenzil betrifft. Dasselbe zeigt bei der Einwirkung von Hydroxylamin das erwartete Verhalten.

Ein Nitrobenzil vom Schmelzpunkt 110° ist von Zinin[1]) beschrieben worden. Nach seiner Vorschrift vermochte ich indessen einen Körper von diesem Schmelzpunkt nicht zu erhalten. Auch habe ich die von ihm beschriebene heftige Reaction beim Eintragen von Benzoïn in Salpetersäure niemals beobachtet. Es gelang mir aber, im Wesentlichen nach seiner Methode arbeitend, ein Nitrobenzil vom Schmelzpunkt 141—142° rein darzustellen.

Bei ziemlich schnellem Eintragen von 10 g Benzoïn[2]) in 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) findet nur eine mässige Wärmeentwicklung statt. Die Temperatur steigt bis etwa 25°. Arbeitet man mit den doppelten Mengen, so ist es zweckmässig für eine Kühlung zu sorgen, die wohl eine Temperatursteigerung bis 25°, aber keine höhere zulässt. Nachdem alles Benzoïn eingetragen ist, lässt man die Salpetersäurelösung noch etwa 15 Min. ruhig stehen. Alsdann giesst man sie in wenig kaltes Wasser. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes, zähes Oel aus, welches man von der wässrigen Schicht trennt.

Man überschichtet es nun mit concentrirter Salpetersäure (auf 10 g Benzoïn etwa 75 ccm concentrirter Salpetersäure) und kocht, bis alles Oel in Lösung gegangen ist, und bis eine herausgenommene Probe auf dem Uhrglas sofort einen gelben, krystallinischen, von öligen Beimengungen fast vollständig freien Körper ausscheidet.

Ist dies der Fall, so entfernt man die Flamme und verhindert durch Umrühren der Flüssigkeit, dass der anfangs sich ölig ausscheidende Nitrokörper beim Erstarren grössere Klumpen bildet. Nach dem vollständigen Erkalten filtrirt man durch ein Asbestfilter und befreit das Reactionsproduct durch Auflegen auf einen Thonteller von anhaftender Salpetersäure und geringen öligen Beimengungen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist das Nitrobenzil zum Weiterverarbeiten hinreichend rein; zur Analyse wurde es noch ein drittes Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Aus 20 g Benzoïn wurden etwa 9 g reines Nitrobenzil gewonnen.

---

[1]) Ann. Suppl. Bd. 3, 154.

[2]) Das zur Nitrirung verwandte, gelblich gefärbte Benzoïn wurde aus Benzaldehyd dargestellt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Auf ganz reines, weisses Benzoïn wirkt Salpetersäure heftiger ein, so dass auch bei Verarbeitung von nur 10 g Benzoïn mässige Kühlung anzuwenden ist, damit die Temperatur nicht über 25° steigt.

Die Analyse desselben führte zu folgenden Werthen:

I. 0.1924 g Substanz gaben 0.0622 g Wasser und 0.4641 g Kohlensäure.

II. 0.1902 g Substanz gaben 9.5 ccm Stickstoff, gemessen bei 15° und 754 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_9NO_4$ (Mononitrobenzil)
	I.	II.	
C	65.78	—	65.88 pCt.
H	3.58	—	3.52 »
N	—	5.80	5.49 »

Das Nitrobenzil krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in feinen, gelben Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 141—142°. Leichter löslich als in Alkohol ist es in Aether, Chloroform u. s. w. Ob der Körper identisch ist mit dem Zinin'schen, ob also nur eine irrthümliche Angabe des Schmelzpunktes vorliegt, kann ich nicht entscheiden.

Darstellung des α-Dioxims.

Die einem Molekül Nitrobenzil und $2^1/_2$ Molekülen salzsaurem Hydroxylamin entsprechenden Gewichtsmengen werden innig mit einander vermischt, mit wenig absolutem Alkohol überschichtet und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit entsteht eine klare Lösung, aus welcher sich bei weiterem Erwärmen im Verlaufe von etwa zwei Stunden das Dioxim in Gestalt eines weissen krystallinischen Körpers ausscheidet. Um das so erhaltene Product zu reinigen, braucht man es nur von der Lösung abzufiltriren, mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser auszuwaschen und zu trocknen.

Die alkoholische Lösung scheidet nach weiterer Digestion noch etwas Dioxim aus. Die Hauptmenge des Nitrobenzils indessen liefert in Alkohol leicht lösliche Producte, vermuthlich aus anderen Mono- und Dioximen bestehend, die ich nicht näher untersucht habe.

Die Stickstoffbestimmung des in Alkohol schwer löslichen Oxims führte zu folgenden Werthen:

0.1942 g Substanz gaben 25.2 ccm Stickstoff, gemessen bei 17° und 774 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (Dioxim)
N	14.94	14.73 pCt.

Das Dioxim ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. In Natronlauge löst es sich mit tief gelber Farbe. Es schmilzt bei 225° unter Zersetzung.

Als 0.4 g desselben mit 2 ccm concentrirter Salzsäure 8 Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt wurden, fanden sich noch etwa 0.2 g desselben unverändert vor, während der Rest in Nitrobenzil (Schmp. 141—142°) und salzsaures Hydroxylamin gespalten worden war.

β-Dioxim.

Es wird erhalten, wenn α-Dioxim im Einschlussrohre mit absolutem Alkohol mehrere Stunden auf 160—170° erhitzt wird. Die alkoholische Lösung des β-Dioxims, welche als Reactionsproduct resultirt, scheidet auf Zusatz von Wasser ein schnell erstarrendes Oel ab. Die neue Verbindung, welche in Alkohol sehr leicht löslich ist, wird aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Sie bildet weisse, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 185°. Wird das Oxim wenige Grade höher erhitzt, so tritt allmähliche Zersetzung ein. In Natronlauge löst es sich mit tief gelber Farbe. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0.1554 g Substanz gaben 19.8 g Stickstoff, gemessen bei 15° und 767 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_4$ (Dioxim)
N	15.06	14.73 pCt.

Concentrirte Salzsäure spaltet es, allerdings schwieriger als das α-Dioxim, in Nitrobenzil (Schmp. 141—142°) und salzsaures Hydroxylamin.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

81. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefelsauren Salze.

[Dritte Abhandlung.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Thioschwefelsaures Mangan.

Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, das Manganthiosulfat, dem Vortmann und Padberg [1]) die Formel $MnS_2O_3 + 5aq$ (krystallisirt?) geben, in fester Form darzustellen. Die durch ein Gemisch von Alkohol und Aether aus der Lösung gefällte, ölige, röthliche Flüssigkeit zersetzte sich sowohl beim Verbleiben unter der Mutterlauge, als auch im Vacuum über Schwefelsäure, und zwar in Schwefel und schwefligsaures Mangan [2]).

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2641.

[2]) Rammelsberg (Pogg. Ann. 56, 295) giebt als Zersetzungsproduct schwefelsaures Mangan an. Dasselbe entsteht jedoch erst durch Oxydation des schwefligsauren an der Luft.

Thioschwefelsaures Cadmium.

Das Cadmiumsalz haben Vortmann und Padberg als gelblichweisse Krystallmasse von der Zusammensetzung $CdS_2O_3 + 2aq$ erhalten. In deutlichen Krystallen gewinnt man es, wenn man die durch Wechselzersetzung zwischen Strontiumthiosulfat und Cadmiumsulfat erhaltene Lösung mit Alkohol und Aether versetzt und stehen lässt. Nach einiger Zeit bilden sich in der abgeschiedenen öligen Flüssigkeit kleine, farblose oder schwach gelbliche, concentrisch zu Gruppen angeordnete Krystalle, deren Analyse die oben erwähnte Formel bestätigte.

	Ber. für $CdS_2O_3 + 2aq$		Gefunden
CdO	128	49.23	49.25 pCt.
S_2O_2	96	36.92	37.10 »
2aq	36	13.85	— »
	260	100.00	

Im Vacuum über Schwefelsäure verlieren die Krystalle kein Wasser. Beim Aufbewahren werden sie allmählich gelb und zersetzen sich langsam unter Entwicklung von schwefliger Säure in Schwefelcadmium und schwefelsaures Cadmium. Aus einem Gemenge derselben besteht auch der Rückstand, der beim Erhitzen der Verbindung in verschlossenen Gefässen nach dem Entweichen von Wasser und schwefliger Säure bleibt. Die Gleichung: $4CdS_2O_3 = 3CdS + CdSO_4 + 4SO_2$ erfordert 61.54 pCt., während 61.96 pCt. gefunden wurden.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\,\infty P\infty,\ c = \{001\}\,0P,\ s = \{101\}\,-P\infty$$

$$\text{und } b = \{010\}\,\infty P\infty.$$

Die schwach gelblich gefärbten, trüben Krystalle sind kurz prismatisch nach der Symmetrieaxe und bis 3 mm lang und $1^1/_2$ mm dick. Als Endfläche erscheint einzig die Symmetrieebene b. Die Querflächen a, c und s sind im Allgemeinen von gleicher Ausdehnung, nicht selten überwiegt aber Orthopinakoid a. Die Flächen spiegeln ohne Ausnahme schlecht bezw. geben mehrfache Bilder, so dass die Messungsresultate um 1—2 Grad schwanken.

	Beobachtet
a : c (100) : (001)	78° 50′
a : s (100) : (101)	43° 10′
a : b (100) : (010)	ca. 90°

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene.

Die Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf den Querflächen liegen parallel bez. senkrecht zu den Kanten.

Thioschwefelsaures Kalium-Ammonium.

Eine Lösung gleicher Moleküle der Componenten wurde der fraktionirten Krystallisation unterworfen. Die vier Anschüsse bestanden aus kleinen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen von der Zusammensetzung: $K(NH_4)S_2O_3$.

	Ber. für $K(NH_4)S_2O_3$		Gefunden I.	Gefunden IV.	
K	39	23.08	21.01	22.86	pCt.
(NH_4)	18	10.65	12.13	10.62	»
S_2O_3	112	66.27	66.33	66.10	»
	169	100.00	99.47	99.58	»

Dem I. Anschuss war wahrscheinlich etwas thioschwefelsaures Ammonium beigemengt, dessen Vorhandensein im II. und III. krystallographisch direkt nachgewiesen werden konnte.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.3547 : 1 : 0.8521.$$

$$\beta = 89^0\ 39'$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\}\ 0P,\ a = \{100\}\ \infty P\infty,\ r = \{\bar{3}01\} + 3P\infty,$$

$$s = \{301\} - 3P\infty,\ o = \{\bar{1}11\} + P \text{ und } p = \{111\} - P.$$

Die farblosen Krystalle sind bis 3 mm lang, 2 mm breit und 1 mm dick; sie sind meist tafelförmig nach der Basis und nach der Symmetrieaxe verlängert. Von den Querflächen tritt ausser der Basis regelmässig nur das Orthopinakoid auf; die Hemidomen r und s erscheinen nur selten und ganz untergeordnet. Als Endflächen wurden ausser den Pyramiden o und p noch einige weitere Formen beobachtet, deren Zeichen sich indess wegen der unvollkommenen Ausbildung nicht mit Sicherheit ermitteln liess. Die Flächen sind meist vielfach geknickt und geben mehrfache Bilder, so dass die erhaltenen Messungsresultate bis zu $1^1/_2{}^0$ schwanken. Es erklärt sich das zum Theil dadurch, dass die Krystalle fast ohne Ausnahme Zwillinge sind; als Zwillingsebene scheint regelmässig die Basis zu fungiren.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	$89^0\ 39'$	—
$p : c = (111) : (001)$	$46^0\ 33'$	—
$p : a = (111) : (100)$	$64^0\ 12'$	—

	Beobachtet	Berechnet
s : a = (101) : (100)	ca. 27°	27° 51′
r : a = ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	» 27½°	28° —
o : c = ($\bar{1}$11) : (001)	46° 50′	46° 46′
o : a = ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00)	64° —′	64° 38′
o : o = ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	—	71° 27′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Die vier Krystallisationen zeigten im Wesentlichen den gleichen Habitus, so dass die Beschreibung für alle vier gemeinsam gilt. — In der zweiten Krystallisation und ebenso, aber in geringerem Maasse in der dritten wurden auch Krystalle von der Form des reinen Ammoniumsalzes aufgefunden. Die vierte Krystallisation enthielt nur das Doppelsalz.

Was die Krystallform desselben anbetrifft, so zeigt sie nur geringe Beziehungen zu dem Ammonium- und dem Kaliumsalz. Alle drei gehören zwar demselben System an und zeigen annähernd die gleiche Axenschiefe. Es ist aber auffällig, dass das Doppelsalz (bezw. isomorphe Mischung) eine Schiefe besitzt, welche ausserhalb derjenigen der Componenten liegt. Hinsichtlich der Axenlängen liesse sich scheinbar eine grosse Uebereinstimmung herbeiführen, wenn man bei dem Doppelsalz die Axen a und c vertauschen würde; doch hat dies auch andrerseits seine Bedenken. Das weitere Studium der isomorphen Mischungen dieser Körper, über welche wir in der Zeitschrift für Krystallographie berichten werden, wird hoffentlich diese Verhältnisse klar stellen.

Um die Constitution dieser Verbindung zu ermitteln, wurde nach dem Verfahren von Bunte[1]) 1 Molekül derselben (Krystalle des IV. Anschusses) in wässriger Lösung mit 1 Molekül Aethylbromid einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Der nach dem Eindampfen zur Trockne erhaltene Rückstand, mit siedendem Alkohol ausgezogen, lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol seidenglänzende Nadeln von Kaliumäthylthiosulfat.

Ber. für $SO_2 < \begin{matrix} S.C_2H_5 \\ O.K \end{matrix}$	Gefunden
K 21.67	21.48 pCt.

Zur Identificirung wurde nun noch dieselbe Verbindung aus dem thioschwefelsauren Kalium dargestellt und in Form langer, farbloser

[1]) Diese Berichte VII, 646.

Nadeln erhalten. Die krystallographische Untersuchung derselben ergab Folgendes:

Aethylthioschwefelsaures Kalium, $SO_2<^{S\,.\,C_2H_5}_{O\,.\,K}$

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\,\infty P\infty$, $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$ und $s = \{101\} - P\infty$.

Die farblosen Krystalle sind dünn nadelförmig nach der Symmetrieaxe. Endflächen konnten nicht aufgefunden werden. Von den Querflächen herrscht das Orthopinakoid stets vor; die Hemidomen r und s konnten nur an den bestausgebildeten Individuen beobachtet und gemessen werden.

	Beobachtet
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$46^0\ 8'$
$a : s = (100) : (101)$	ca. 39^0

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf den Querflächen parallel den Kanten.

Das aus dem Doppelsalz erhaltene äthylthioschwefelsaure Kalium bestand aus dünnen Nadeln, an denen nur ein paralleles Flächenpaar spiegelte. Die Auslöschungsrichtungen sind parallel den Kanten, so dass demnach das Präparat wahrscheinlich identisch ist mit dem eben beschriebenen.

Dem thioschwefelsauren Kalium-Ammonium käme also, da das Aethyl nur das an den zweiwerthigen Schwefel gebundene Ammonium substituirte, die Constitution $SO_2<^{S^{II}\,.\,NH_4}_{O\,.\,K}$ zu.

Es wurde auch versucht, die isomere Verbindung $SO_2<^{S\,.\,K}_{O\,.\,NH_4}$ darzustellen, indem einerseits saures schwefligsaures Kalium mit kohlensaurem Ammonium, andererseits saures schwefligsaures Ammonium mit kohlensaurem Kalium abgesättigt und die Lösungen dieser Doppelsulfite nach dem Vorschlage Schwicker's[1]) durch Kochen mit Ammoniumpentasulfid in thioschwefelsaure Salze übergeführt wurden. Aber beide so erhaltenen Präparate waren chemisch identisch, und zeigten vollständig die Ausbildung und die Eigenthümlichkeiten des oben beschriebenen Doppelsalzes. Demnach scheint die Verbindung $SO_2<^{S\,.\,K}_{O\,.\,NH_4}$ nicht existenzfähig zu sein.

[1]) Diese Berichte XXII, 1733.

Thioschwefelsaures Kalium-Magnesium.

Eine Lösung, welche die beiden Componenten im Molecularverhältniss 1 : 1 enthält, scheidet nach dem Concentriren in gelinder Wärme grosse, klare Krystalle eines Doppelsalzes aus, die, entgegen früheren Angaben, luftbeständig sind und nicht zerfliessen. Ueber Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie nichts an Gewicht. Die frühere[1]), von Rammelsberg gegebene Formel $K_2S_2O_3$, $MgS_2O + 6aq$ wurde bestätigt.

Ber. für $K_2S_2O_3$, $MgS_2O_3 + 6aq$			Gefunden		
K_2O	94	21.66	21.37	—	pCt.
MgO	40	9.22	9.11	—	»
$2S_2O$	192	44.24	44.29	44.07	»
6 aq	108	24.88	—	—	»
	434	100.00.			

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.0001 : 1 : 0.4744.$$

$$\beta = 72^0\ 29'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\}\, o\,P,\ a = \{100\}\, \infty\,\breve{P}\infty,\ m = \{110\}\, \infty\,P,\ q = \{011\}\, \breve{P}\infty,$$

$$d = \{031\}\, 3\,\breve{P}\infty,\ r = \{\bar{3}01\} + 3\,\breve{P}\infty,\ s = \{301\} - 3\,\breve{P}\infty.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind bis zu 1 cm gross und dem Habitus nach theils tafelförmig nach der Basis, theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe. Vielfach sind von den angeführten Formen Prisma und Basis allein vorhanden; die übrigen Formen treten stets nur untergeordnet auf.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	55° 20′	—
$c : q = (001) : (011)$	44° 58′	—
$c : m = (001) : (110)$	81° 58′	—
$c : a = (001) : (100)$	72° 20′	72° 20′
$q : d = (011) : (031)$	26° 45′	26° 35′
$q : a = (011) : (100)$	—	77° 42′
$d : a = (031) : (100)$	—	84° 32′
$q : m = (011) : (110)$	—	43° 33′
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	58° 22′	58° 12′
$d : m = (031) : (110)$	27° 40′	27° 50′
$d : m = (031) : (\bar{1}10)$	37° 10′	37° 16′

[1]) Rammelsberg (Chem. Abhandl. 1888) nimmt jetzt nur 3 aq an.

	Beobachtet	Berechnet
a : s = (100) : (101)	ca. 27°	27° 0′
a : r = ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01)	ca. 37°	36° 54′
m : r = ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01)	—	68° 12′
m : s = (110) : (101)	—	65° 34′
q : r = (101) : ($\bar{1}$01)	—	76° 25′
q : s = (011) : (101)	—	60° 16′
d : r = (031) : ($\bar{1}$01)	—	83° 58′
d : s = (031) : (101)	—	77° 11′

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert normal zur Basis.

2E = 78° 45′ für Natriumlicht in Glas (Fuess-Adam'scher Apparat).

Dispersion der Axen gering.

Thioschwefelsaures Ammonium-Magnesium.

Aus einer Lösung des Doppelsalzes erhält man nach Kessler[1]) erst unter dem Gefrierpunkt sehr zerfliessliche Krystalle von der Formel $(NH_4)_2S_2O_3$, $MgS_2O_3 + 6aq$. Dieselbe Verbindung entstand jedoch sehr leicht beim Verdampfen der Lösung bei gelinder Temperatur (35°), wobei die Flüssigkeit sich in Folge einer geringen Schwefelausscheidung trübte. Es setzten sich lange, prismatische Krystalle ab, die luftbeständig sind und im Vacuum über Schwefelsäure kein Wasser verlieren.

	Berechnet für $(NH_4)_2S_2O_3$, $MgS_2O_3 + 6aq$		Gefunden
$(NH_4)_2O$	52	13.27	13.09 pCt.
MgO	40	10.20	10.13 »
$2S_2O_2$	192	48.98	48.68 »
6aq	108	27.55	
	392	100.00	

Krystallsystem: monosymmetrisch.

a : b : c = 0.6422 : 1 : 0.9238.

$\beta = 74° 26'$.

Beobachtete Formen:

$c = \{001\}\,0P$, $a = \{100\}\,\infty P\infty$, $q = \{011\}\,P\infty$, $d = \{031\}\,3P\infty$,

$r = \{\bar{1}01\} + P\infty$, $s = \{101\} - P\infty$, $o = \{\bar{2}31\} + 3P\frac{3}{2}$

[1]) Pogg. Ann. 74, 283.

Die farblosen Krystalle sind meist nach der Symmetrieaxe verlängert und bis 25 mm lang, 6 mm breit und 3 mm dick. Von den Querflächen herrscht in der Regel die Basis vor, nicht selten sind aber auch das Orthopinakoid und das hintere Hemidoma r von gleicher Grösse. Das vordere Hemidoma tritt mehr untergeordnet auf und fehlt bisweilen ganz. Als Endflächen erscheinen stets die Flächen des Klinodomas. Die Pyramide o wurde nicht so häufig beobachtet, aber bisweilen in gleicher Grösse mit dem Prisma.

	Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001)	74° 26′	—
q : q = (011) : (01$\bar{1}$)	96° 40′	—
r : c = ($\bar{1}$01) : (001)	66° 6′	—
q : a = (011) : (100)	—	78° 26′
q : d = (011) : (013)	27° 51′	27° 48′
q : r = (011) : ($\bar{1}$01)	72° 27′	72° 23′
d : a = (013) : (100)	—	84° 36′
d : r = (013) : ($\bar{1}$01)	81° 56′	81° 50′
a : s = (100) : (101)	29° 16′	29° 27′
o : o = ($\bar{2}$31) : (23$\bar{1}$)	—	92° 21′
o : a = ($\bar{2}$31) : (100)	47° 28′	47° 23′
o : r = ($\bar{2}$31) : ($\bar{1}$01)	47° 13′	47° 4′
o : c = ($\bar{2}$31) : (001)	—	86° 37′

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Hemidoma r.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert senkrecht zum Hemidoma r.

Winkel der optischen Axen sehr gross; die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Wählt man das Doma d mit dreifacher Verticalaxe zum primären, so kommt die nahe Beziehung zu dem thioschwefelsauren Kalium-Magnesium auch in dem Axenverhältniss zum Ausdruck. Die Beantwortung der Frage indess, ob hier eine vollkommene Isomorphie vorliegt, kann erst nach weiteren Versuchen gegeben werden, über die wir später berichten wollen.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

82. Arnold Reissert: Pyridinabkömmlinge aus Anilidobrenzweinsäure und aus diesen entstehende Pyrrolderivate.

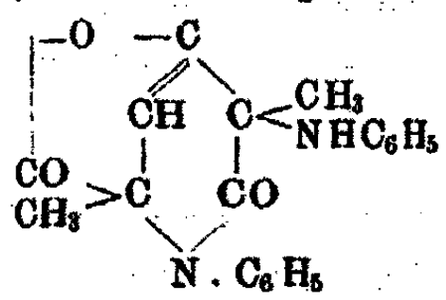
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor etwa 2 Jahren [1]) habe ich mehrere Arbeiten veröffentlicht, welche die aus der Anilidobrenzweinsäure beim Erhitzen entstehenden Condensationsproducte zum Gegenstande hatten.

Wird Anilidobrenzweinsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entsteht neben Wasser und einem dunkel gefärbten Syrup eine feste, krystallinische Masse. Diese Masse enthält zu etwa gleichen Theilen Pyranilpyroïnlacton und eine indifferente Substanz vom Schmelzpunkt 135° und der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_3$. Die Trennung dieses Gemisches geschieht am besten in der Weise, dass man dasselbe bis zur vollständigen Entfärbung mit Aether wäscht. Der Rückstand besteht alsdann aus der reinen Verbindung vom Schmelzpunkt 135°, während der Rest dieses Körpers, sowie die gesammte Menge des Pyranilpyroïnlactons sich in der ätherischen Lösung befindet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels behandelt man den Rückstand mit verdünnter Natronlauge in gelinder Wärme, wodurch nur das Pyranilpyroïnlacton als pyranilpyroïnsaures Natron in Lösung geht. Das Ungelöste wird mit dem beim Waschen mit Aether ungelöst gebliebenen Antheil vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Verbindung ist bereits früher [2]) von mir beschrieben und als ein Pyridinabkömmling von der Constitution:



d. h. als N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäurelacton angesprochen worden.

Ich will hier gleich bemerken, dass meine weiteren Arbeiten über diesen Körper diese früher angenommene Constitution durchaus bestätigt haben.

Was die Bildung einer solchen Verbindung wie die hier vorliegende aus Anilidobrenzweinsäure anlangt, so lässt sich dieselbe in folgender Weise leicht erklären, wie ich das schon in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand kurz angedeutet habe: Zwei

[1]) Diese Berichte XXI, 1362, 1380, 1385.

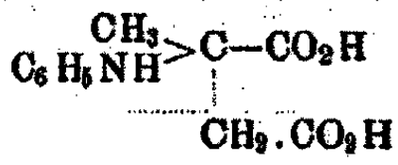
[2]) Diese Berichte XXI, 1386.

Moleküle Anilidobrenzweinsäure treten unter Austritt von 2 Molekülen Wasser und 1 Molekül Glycolsäure zu dem Körper $C_{20}H_{18}N_2O_3$ zusammen:

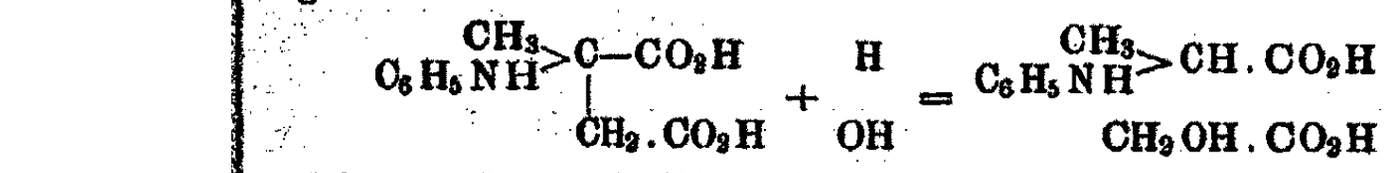
$$2\,C_{11}H_{13}NO_4 = C_{20}H_{18}N_2O_3 + C_2H_4O_3 + 2\,H_2O$$

Die Glycolsäure konnte in der That aus dem oben erwähnten syrupösen Reactionsproduct gewonnen und in Gestalt ihres Kupfersalzes analysirt werden [1]).

Die Bildung von Glycolsäure aus Anilidobrenzweinsäure:

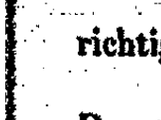


lässt sich wohl nur durch eine Spaltung des Moleküls der letzteren an der durch die punktirte Linie bezeichneten Stelle erklären. Die Reaction würde unter Zuhülfenahme eines Moleküls Wasser in folgender Weise zu denken sein:

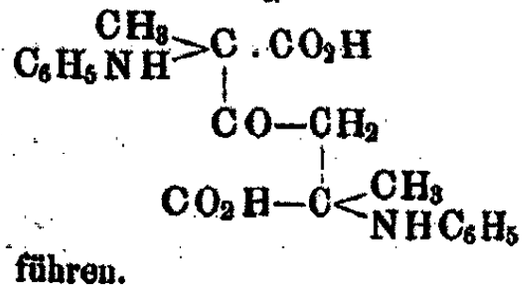


d. h. es müsste α-Anilidopropionsäure entstehen, welche sich nun mit einem zweiten intacten Molekül Anilidobrenzweinsäure weiter condensiren könnte.

Diese Auffassung legte mir den Versuch nahe, fertig gebildete α-Anilidopropionsäure mit Anilidobrenzweinsäure zu condensiren, doch wurde beim Erhitzen eines Gemenges dieser beiden Säuren im Oelbad nur Pyranilpyroïnlacton und unveränderte Anilidopropionsäure erhalten. Es lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass die α-Anilidopropionsäure nur in statu nascendi zur Condensation mit Anilidobrenzweinsäure befähigt ist.

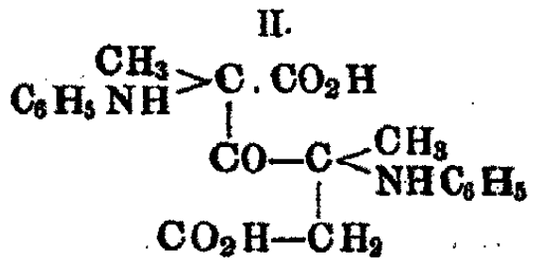
Diese Condensation kann aber offenbar nur in der Weise verlaufen, dass ein Eingreifen einer Carboxylgruppe der Anilidobrenzweinsäure in die α-Stellung der Anilidopropionsäure oder vielleicht richtiger in den Rest  stattfindet. Eine solche Reaction könnte zu zwei isomeren Verbindungen:

I.



und

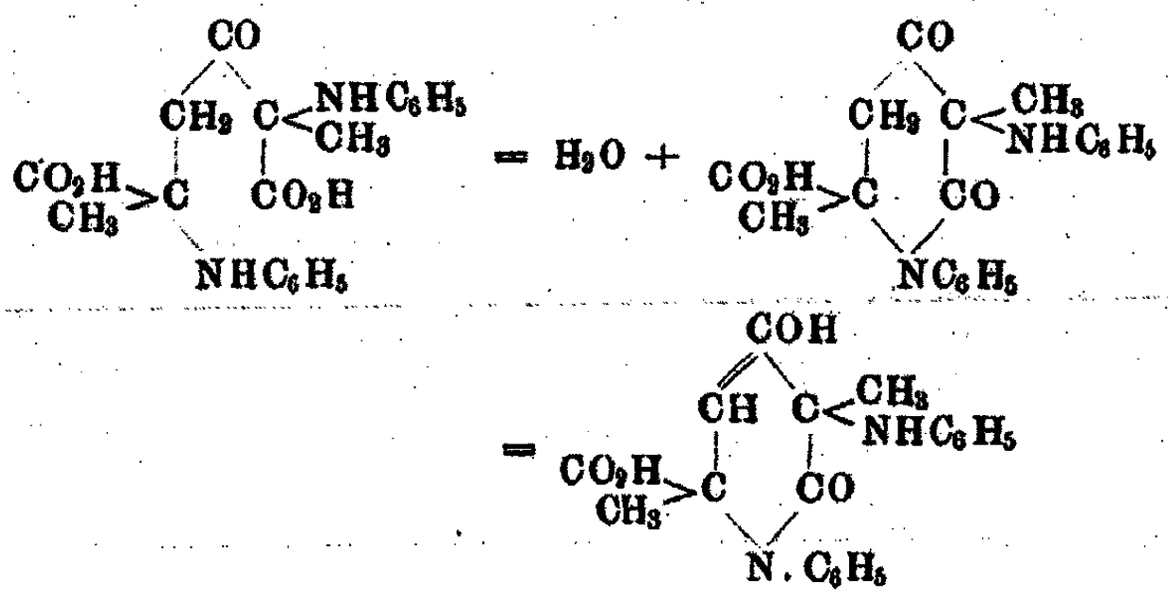
II.



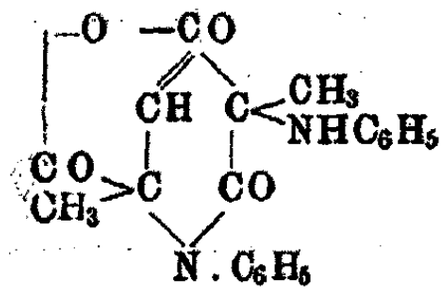
führen.

[1]) loc. cit. 1390.

Es lässt sich zeigen, dass der Vorgang sich in der durch die Formel I gekennzeichneten Richtung vollzieht. In dieser Säure, welche sich von dem oben erwähnten lactonartigen Körper durch einen Mehrgehalt von 2 Molekülen Wasser unterscheidet, befinden sich 2 Anilinreste in δ-Stellungen zu den Carboxylgruppen, es ist mithin die Gelegenheit zur Schliessung eines Pyridinringes durch Wasserabspaltung zwischen den Imid- und Carboxylgruppen gegeben. Diese Ringschliessung findet nun thatsächlich und zwar in dem durch die folgende Gleichung erläuterten Sinne statt:



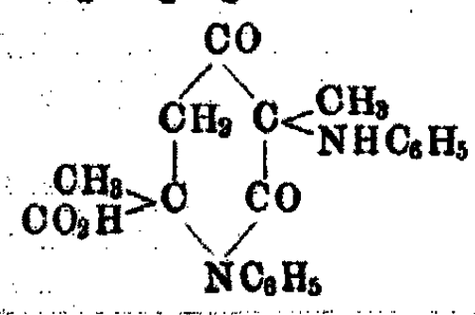
Das letztere Schema entspricht einer Säure von der Formel $C_{20}H_{20}N_2O_4$; eine solche entsteht nun, wie bereits früher mitgetheilt wurde, wenn man das zuerst gebildete Reactionsproduct mit Natronlauge kocht, wobei es in Lösung geht, und diese Lösung neutralisirt. Es ist auch leicht ersichtlich, wie diese Säure, in der die Carboxylgruppe von einer Hydroxylgruppe durch 3 Kohlenstoffatome getrennt ist, welche also einer γ-Oxysäure entspricht, ein lactonartiges inneres Anhydrid zu bilden im Stande ist. Für dieses Anhydrid, welches das erste Product bei der Condensation der Anilidobrenzweinsäure darstellt, gelangen wir also zu der Formel:



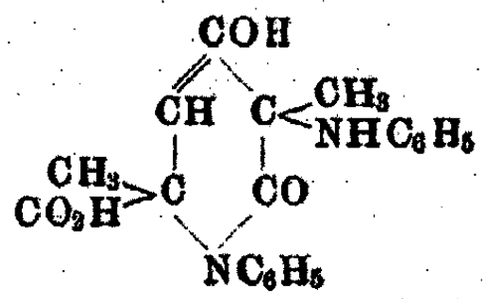
d. h. zu derselben Formel, welche oben für diesen Körper aufgestellt wurde.

Wie bereits hervorgehoben wurde, kann der Zusammentritt je eines Moleküls Anilidobrenzweinsäure und α-Anilidopropionsäure auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Jede der so entstanden zu denken-

den zwei hypothetischen Verbindungen von der Formel $C_{20}H_{22}N_2O_5$ könnte dann durch weiteren Austritt eines Moleküls Wasser wiederum zwei verschiedene Säuren der Formel $C_{20}H_{20}N_2O_4$ liefern, so dass man 6 verschiedene Schemata für diesen Körper aufstellen kann. Von allen diesen a priori möglichen Fällen ist jedoch, wie weiter unten gezeigt werden wird, nur einer mit den beobachteten Thatsachen in Einklang zu bringen und das ist derjenige Fall, in dem der entstehenden Monocarbonsäure die derselben schon in der früheren Mittheilung beigelegte Formel

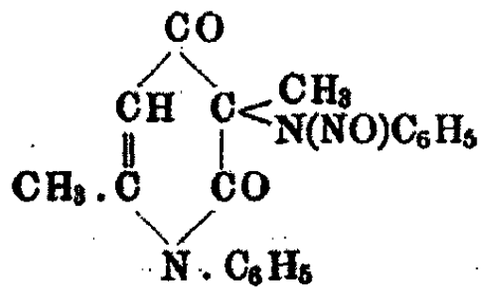


resp.



zuzuschreiben ist.

Die Erkenntniss, dass in der That diese und nur diese Formel der in Rede stehenden Verbindung zukommen kann, ergiebt sich aus dem Verhalten derselben bei der Einwirkung von salpetriger Säure, eine Reaction, die ich gleichfalls schon früher [1]) beschrieben habe und die sich in der Weise vollzieht, dass eine Verbindung von der Formel



entsteht, d. h. erstens tritt eine Nitrosogruppe in den einfach gebundenen Anilinrest ein, zweitens wird eine Carboxylgruppe abgespalten und drittens werden 2 Wasserstoffatome aboxydirt. Die für den Körper $C_{20}H_{20}N_2O_4$ oben angeführte Formel ist nun die einzige von allen 6 möglichen Isomeren, welche nach Abspaltung der Carboxylgruppe und Ersatz derselben durch Wasserstoff zwei in dem Pyridinringe stehende einander benachbarte, also durch Oxydation abspaltbare Wasserstoffatome aufweist, mithin die einzige Formel, welche mit dem beschriebenen Vorgang nicht im Widerspruch steht.

Um weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit meiner Auffassung zu gewinnen, habe ich das Lacton $C_{20}H_{18}N_2O_3$, sowie die Säure $C_{20}H_{20}N_2O_4$ der Reduction unterworfen, um womöglich zu einem sauerstofffreien Abkömmling des Piperidins zu gelangen. Es gelang hierbei einmal und zwar bei Anwendung von Natrium in siedender

[1]) loc. cit. 1388.

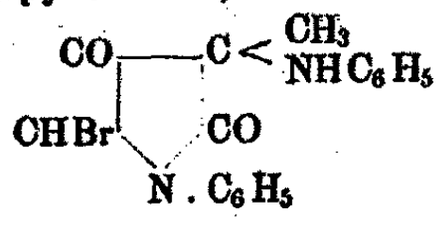
alkoholischer Lösung als Reductionsmittel, eine kleine Menge einer festen piperidinähnlich riechenden stickstoffhaltigen Base vom Schmelzpunkt 144° zu isoliren, welche ein bei 235° schmelzendes Platindoppelsalz lieferte. Daneben treten beträchtliche Mengen freien Anilins auf.

Wenngleich die geringe Menge der erhaltenen festen Base eine nähere Untersuchung derselben ausschloss, so zeigt doch dieser Verlauf der Reduction deutlich die verschiedene Bindungsart der beiden in der Säure $C_{20}H_{20}N_2O_4$ enthaltenen Anilinreste, von denen der eine in Gestalt von Anilin abgespalten wird, während der andere, dessen Stickstoffatom offenbar einem ringförmigen Complex angehört, mit demselben verbunden bleibt und die Bildung der festen Base bedingt.

Da auch die Oxydation keinen Aufschluss über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit meiner Auffassung über die Constitution des lactonartigen Körpers gab, so wandte ich mich dem Studium der Einwirkung des Broms auf denselben zu und gelangte auf diesem Wege in der That zu dem mir gesteckten Ziel.

N-Phenyl-α-β_1-diketo-β-methyl-β-anilido-α_1-brompyrrolidin,

$C_{17}H_{15}N_2O_2Br$ =



Wird die Verbindung $C_{20}H_{18}N_2O_3$ in der 10fachen Menge Chloroform gelöst und zu dieser Lösung Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, unter Kühlung langsam zutropfen gelassen, so beginnt, sobald 2 Atome Brom auf 1 Molekül des Lactons zugesetzt sind, eine Ausscheidung weisser Kryställchen, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Dieser Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Das Gewicht desselben beträgt mehr als die Summe der Gewichte des angewandten Broms und Lactons, was auf einen Gehalt an Krystallchloroform hinweist. In der That giebt der Körper beim längeren Erhitzen auf 100° Chloroform ab; der Gewichtsverlust deutete darauf hin, dass die Verbindung 1 Molekül Chloroform enthält.

Theorie für $C_{17}H_{16}N_2O_2Br_2 + HCCl_3$		Versuch
$HCCl_3$	21.36	21.52 pCt.

Das zurückbleibende, rein weisse mikrokrystallinische Product ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, doch wird es durch kochendes Wasser verändert, indem hierdurch Bromwasserstoff abgespalten wird. Zur quantitativen Bestimmung des letzteren wurde eine gewogene Menge des bei 100° bis zu constantem Gewicht getrockneten Bromproductes mit Wasser am Rückflusskühler gekocht, von der un-

gelösten Substanz abfiltrirt und im Filtrat der Bromwasserstoff durch Silbernitrat bestimmt. Es wurden hierbei Zahlen erhalten, welche zeigen, dass die Verbindung $C_{17}H_{16}N_2O_2Br_2$ 1 Molekül Bromwasserstoff abgegeben hat.

	Theorie	Versuch
HBr	18.41	18.03 pCt.

Eine Bestimmung des gesammten in der Verbindung $C_{17}H_{16}N_2O_2Br_2$ enthaltenen Broms ergab:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
Br	36.36	35.75	36.04 pCt.

Dieselbe Abspaltung von Bromwasserstoff wird durch Behandeln des Bromproducts mit Natronlauge in der Kälte erzielt, doch wird hierbei der resultirende Körper theilweise unter Lösung weiter verändert.

Das bei der Bromirung direct erhaltene Product stellt also das Bromhydrat einer Base dar, welches mit 1 Molekül Chloroform krystallisirt, diesem Product kommt die Formel

$$C_{17}H_{15}N_2O_2Br\,.\,HBr + HCCl_3$$

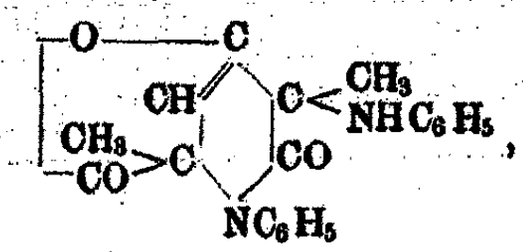
zu.

Der mit Wasser ausgekochte Körper, welcher die freie Base darstellt, wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in feinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 141° erhalten, deren Analyse zu der Formel $C_{17}H_{15}N_2O_2Br$ führte:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.	
C_{17}	204	56.83	56.50	56.97	—	—	pCt.
H_{15}	15	4.18	4.65	4.65	—	—	»
N_2	28	7.80	—	—	8.35	—	»
Br	80	22.28	—	—	—	22.34	»
O_2	32	8.91	—	—	—	—	»
	359	100.00.					

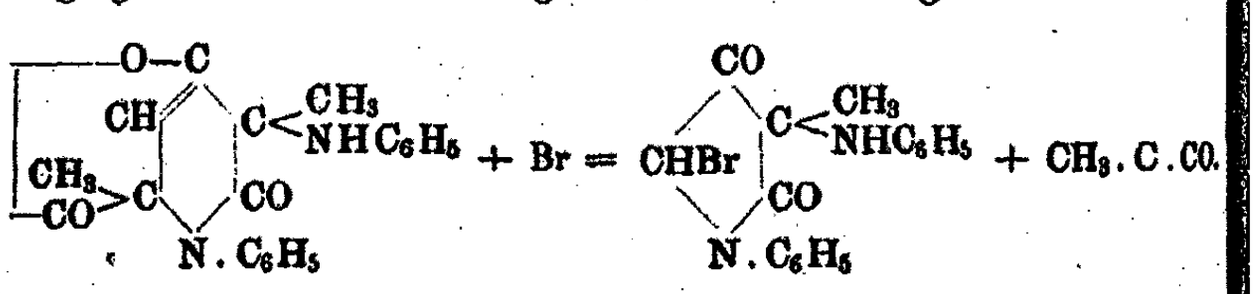
Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aether, Eisessig, nicht in Wasser und Ligroïn. In concentrirten Mineralsäuren löst sie sich beim Erhitzen auf und wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert abgeschieden. In Alkalien löst sich der Körper beim Erhitzen leicht auf. Was die Entstehung dieses Productes aus dem Lacton von der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_3$ betrifft, so fällt dabei zunächst auf, dass letztgenannter Körper einen Complex von

3 Kohlenstoffatomen abgespalten hat. Erinnert man sich der Formel, welche dem Lacton beigelegt wurde,



so sieht man, dass dasselbe einen solchen Complex von 3 Kohlenstoffatomen in einer α-Stellung des Pyridinringes enthält. Dass die in der α-Stellung eines Pyridinringes befindliche Atomgruppe bei der Einwirkung von Säuren herausgespalten werden kann, ist einmal von Hantzsch[1]) beobachtet worden. In dem von Hantzsch beschriebenen Falle enthielt der Pyridinring in der β-Stellung eine Carboxylgruppe, welche nach Herausspaltung des α-Kohlenstoffatoms an dessen Stelle mit dem Stickstoffatom in Reaction trat und so die Schliessung eines neuen Pyridinringes veranlasste.

In dem vorliegenden Falle hat nun eine ganz ähnliche Reaction stattgefunden, welche sich in der folgenden Weise formuliren lässt: Das Lacton enthält nach der obigen Formel eine doppelte Bindung, hier wird also die Einwirkung des Broms statthaben, indem diese doppelte Bindung durch Bromaddition in die einfache übergeht. Dadurch wird aber die Lactonbindung nothwendig gesprengt und nun wird die ganze Gruppe $CH_3 . C . CO$ abgespalten, während gleichzeitig das β-Kohlenstoffatom mit dem Stickstoff in Bindung tritt. Der Vorgang lässt sich durch die folgenden Formeln wiedergeben:



In welcher Gestalt der Rest $CH_3 . C . CO$ auftritt, konnte nicht ermittelt werden, doch lässt sich mit Sicherheit feststellen, dass ein zweites Atom Brom auf diesen Complex dergestalt einwirkt, dass demselben ein Wasserstoffatom unter Bildung von Bromwasserstoff entzogen wird. Dieser Bromwasserstoff vereinigt sich dann sogleich mit dem Körper $C_{17}H_{15}N_2O_2Br$ zu einem Bromhydrat, wie das schon oben angedeutet wurde.

Die Möglichkeit, dass das Bromatom der Verbindung $C_{17}H_{15}N_2O_2Br$ sich in einem der beiden Phenylreste befinden könnte, erscheint dadurch

[1]) Diese Berichte XVII, 1076, 2903.

unwahrscheinlich, dass dieses Bromatom sich viel schwerer durch Wasserstoff ersetzen lässt, als das gewöhnlich bei bromirten Anilinen der Fall ist. Dieses Bromatom konnte nämlich durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung selbst in der Siedehitze nicht eliminirt werden, während stärkere Reductionsmittel eine Abspaltung von Anilin hervorriefen. Eine derartige Widerstandsfähigkeit des Broms gegen reducirende Agentien ist auch bei einigen Bromchinolinen beobachtet worden.

N-Phenyl-α-β_1-diketo-β-methyl-β-nitrosanilido-α_1-brompyrrolidin, $C_{17}H_{14}N_3O_3Br$.

Zur näheren Charakterisirung des Bromproducts wurde dasselbe in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Hierbei tritt, wie zu erwarten war, eine Nitrosogruppe in das Molekül des Körpers ein. Das Product fällt als schön krystallisirende Verbindung beim Verdünnen der Lösung mit Wasser aus und wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzpunkt 199.5° erhalten. Eine Analyse gab auf die obige Formel stimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch. I.	II.	
C_{17}	204	52.58	52.67	—	pCt.
H_{14}	14	3.61	4.13	—	»
N_3	42	10.82	—	11.22	»
O_3	48	12.37	—	—	»
Br	80	20.62	—	—	»
	388	100.00			

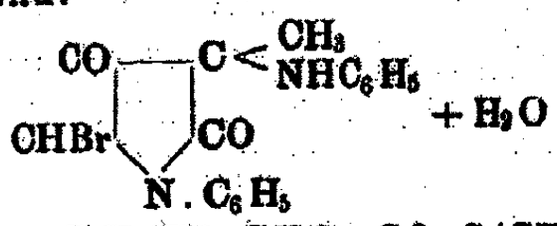
N-Phenyl-α-β_1-diketo-β-methyl-β-anilido-α_1-?-dibrompyrrolidin, $C_{17}H_{14}N_2O_2Br_2$.

Wird die bei der Bromirung der Verbindung $C_{20}H_{18}N_2O_3$ erhaltene Chloroformlösung verdunstet, so hinterbleibt eine geringe Menge eines höher bromirten Productes, das sich durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol leicht reinigen lässt und auf diese Weise in glänzenden, bei 134° schmelzenden Blättchen erhalten wird. Die Analyse gab Zahlen, welche zu der oben angeführten Formel führen:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{17}	204	46.58	46.29	—	—	pCt.
H_{14}	14	3.20	3.61	—	—	»
N_2	28	6.39	—	6.80	—	»
O_2	32	7.30	—	—	—	»
Br_2	160	36.53	—	—	36.16	»
	438	100.00				

α-γ-Dianilido-α-methyl-γ-bromacetessigsäure, $C_{17}H_{17}N_2O_3Br = C_6H_5NH.CHBr.CO.C(CH_3)(NHC_6H_5).CO_2H$.

War das Monobromproduct von der Formel $C_{17}H_{15}N_2O_2Br$ in der That ein Pyrrolidinderivat von der angeführten Constitution, so konnte dasselbe unter Aufnahme von Wasser und Sprengung des Ringes in eine Verbindung von der Form einer substituirten Acetessigsäure übergehen, wie das durch die folgende Gleichung verdeutlicht wird:



$= C_6H_5NH.CHBr.CO.C(CH_3)(NHC_6H_5).CO_2H$

Ich habe bereits erwähnt, dass das Monobromproduct sich in der Kälte in Natronlauge theilweise auflöst, in der Hitze erfolgt diese Auflösung leicht und vollständig. Wird die alkalische Lösung abgekühlt, so krystallisirt bei genügender Concentration ein Theil der Substanz in Gestalt des weiter unten beschriebenen Natronsalzes aus. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Versetzen mit Mineralsäuren einen im Säureüberschuss unlöslichen weissen Niederschlag. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure umkrystallisirt und so ein neuer Körper in Gestalt kleiner Nädelchen vom Schmelzpunkt 157° erhalten. Er unterscheidet sich von dem ursprünglichen Product durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser, besitzt also die Formel $C_{17}H_{17}N_2O_3Br$.

Analyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{17}	204	54.11	54.05	—	—	pCt.
H_{17}	17	4.51	4.99	—	—	»
N_2	28	7.43	—	7.71	—	»
O_3	48	12.73	—	—	—	»
Br	80	21.22	—	—	21.45	»
	377	100.00				

Diese Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich, in concentrirten Säuren löst sie sich beim Kochen allmählich auf, geht aber dabei in den vorigen um 1 Molekül Wasser ärmeren Körper vom Schmelzpunkt 141° über.

Der Körper stellt eine einbasische Säure dar, er löst sich daher leicht in Alkalien. Die Salze sind wenig charakteristisch mit Ausnahme des Natriumsalzes, welches man, wie bemerkt, direct beim Auflösen des Anhydrids in Natronlauge als einen in überschüssiger Natronlauge schwer löslichen krystallinischen Niederschlag erhält.

Durch Auflösen in Wasser und langsames Verdunsten des Lösungsmittels wird das Salz in kleinen zu Warzen vereinigten Nädelchen erhalten, welche der Formel $C_{17}H_{16}N_2O_3BrNa + 3aq$ entsprechen.

Analyse:

	Theorie	Versuch
H_2O	11.92	11.79 pCt.
Na [1])	5.76	5.50 »

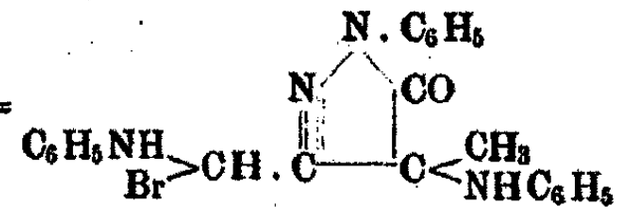
Nitroso-α-γ-dianilido-α-methyl-γ-bromacetessigsäure, $C_{17}H_{16}N_3O_4Br$.

Die Säure von der Formel $C_{17}H_{17}N_2O_3Br$ lässt sich ebenso wie ihr Anhydrid in ein Nitrosoderivat verwandeln, doch tritt auch hier nur eine und nicht, wie man erwarten sollte, zwei Nitrosogruppen in die Verbindung ein.

	Theorie	Versuch
N	10.34	10.35 pCt.

(1)-Phenyl-(3)-anilidobrommethyl-(4)-methyl-(4)-anilido-pyrazolon [2]),

$C_{23}H_{21}N_4OBr =$



Wenn die Auffassung der Säure vom Schmelzpunkt 157° als Abkömmling der Acetessigsäure richtig war, so musste dieselbe mit Phenylhydrazin ein Pyrazolon zu bilden im Stande sein. Werden gleiche Moleküle beider Verbindungen auf 100° erhitzt, so zeigt eine Wasserabspaltung den Beginn der Reaction an. Dieselbe vollzieht sich leicht und rasch bei 140—150°. Wenn die Masse nicht mehr aufschäumt, so ist die Einwirkung beendet. Man kocht das gelb gefärbte Reactionsproduct mit Salzsäure und dann mit Natronlauge aus, wobei eine nicht unbeträchtliche Menge des bei der Reaction gleichzeitig gebildeten Anhydrids als Natronsalz in Lösung geht, löst darauf in Eisessig und fällt mit Wasser. Man erhält so eine eigelbe, undeutlich krystallinische Masse, welche sich bei 70° zu zersetzen beginnt, aber erst bei 80° vollständig geschmolzen ist.

Die Analyse dieses Körpers zeigte, dass in demselben in der That das erwartete Pyrazolon von der Formel $C_{23}H_{21}N_4OBr$ vorliegt.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
N	12.47	12.50	12.60 pCt.

[1]) Im entwässerten Salz.

[2]) Vergl. die von Knorr vorgeschlagene Nomenclatur.

N-Phenyl-α-β_1-diketo-β-methyl-β-anilido-α-?-dichlorpyrrolidin, $C_{17}H_{14}N_2O_3Cl_2$.

Ein dem oben beschriebenen Dibromproduct ganz analog zusammengesetztes Dichlorderivat entsteht, wenn man den Körper von der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_3$ mit Phosphoroxychlorid anfeuchtet und darauf mit Phosphorpentachlorid im Oelbad erhitzt. Es wurden auf 1 Mol. der Substanz 3 Mol. Phosphorpentachlorid angewandt. Das nach dem Absieden des Phosphoroxychlorides hinterbleibende Product wurde mit Wasser behandelt und dann wiederholt aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirt.

Auf diese Weise erhält man eine in Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 138°, welche leicht in Benzol löslich ist und aus dieser Lösung durch Ligroïn in Krystallwärzchen ausgeschieden wird. Der Körper löst sich ferner leicht in Eisessig, woraus ihn Wasser in schönen glänzenden Blättchen abscheidet, auch in Aether ist er leicht löslich. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_2$ stimmen.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{17}	204	58.45	58.64	—	—	pCt.
H_{14}	14	4.01	4.48	—	—	»
N_2	28	8.02	—	8.22	—	»
O_2	32	9.18	—	—	—	»
Cl_2	71	20.34	—	—	20.08	»
	349	100.00				

Was die Lage der Chloratome im Molekül dieser Verbindung anlangt, so gelten für das eine derselben dieselben Gründe, wie für das Bromatom im Monobromproduct, d. h. dasselbe ist in der α-Stellung des Pyrrolidinringes dieser Substanz befindlich anzunehmen. Was das zweite Chloratom betrifft, so lässt sich über die Stellung desselben ebenso wenig wie über das zweite Bromatom in dem Dibromproduct etwas Bestimmtes sagen. Am wahrscheinlichsten ist es, dass diese Substitution in beiden Fällen in einem der beiden Phenylreste stattgefunden hat.

α-γ-Dianilido-α-methyl-γ-?-dichloracetessigsäure, $C_{17}H_{16}N_2O_3Cl_2$.

Das soeben beschriebene Dichlorproduct geht beim Kochen mit Natronlauge leicht in Lösung. Mineralsäuren fällen aus dieser Lösung eine weisse, käsige Substanz, die im Ueberschuss der Säure unlöslich ist. Dieselbe löst sich leicht in Benzol, Aether, Chloroform, Eisessig, nicht in Wasser und Ligroïn. Zur Reinigung löst man die Säure wiederholt in Ammoniak und fällt mit Schwefelsäure. Darauf wird

die Substanz in Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroïn versetzt, wodurch die Säure in undeutlichen sphärischen Krystallen vom Schmelzpunkt 151° erhalten wird. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_2O_3Cl_2$:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{17}	204	55.58	55.09	—	—	pCt.
H_{16}	16	4.36	5.05	—	—	»
N_2	28	7.62	—	7.92	—	»
O_3	48	13.07	—	—	—	»
Cl_2	71	19.37	—	—	19.53	»
	367	100.00				

83. A. Michaelis und E. Godchaux: Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der k. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Das einem Aldehydchlorid entsprechende Verhalten des Thionylchlorides zu Phenylhydrazin veranlasste uns, die Einwirkung dieses Chlorides auf tertiäre aromatische Amine zu studiren, welch' letztere sich bekanntlich leicht mit aromatischen Aldehyden condensiren.

Es zeigte sich jedoch, dass diesen Aminen gegenüber sich das Thionylchlorid ganz anders verhält wie gegen Phenylhydrazin. Dasselbe giebt stets Veranlassung zur Bildung einer Thioverbindung einerseits und einer Sulfosäure andererseits, welch' letztere wahrscheinlich zuerst als Chlorid vorhanden ist, das erst bei der weiteren Behandlung in die Säure übergeht. Das Thionylchlorid verhält sich also bei dieser Reaction, als ob es in Zweifach-Chlorschwefel und Sulfurylchlorid zerfiele:

$$2SOCl_2 = SCl_2 + SO_2Cl_2,$$

wobei dann erstere Verbindung Veranlassung zur Bildung der Thioverbindung, letztere zur Bildung des Sulfonsäurechlorides giebt. Wir erinnern hierbei daran, dass nach den Untersuchungen von H. Prinz[1]) sich das Thionylchlorid anorganischen Körpern gegenüber so verhält, als ob es in SCl_4 und SO_2 zerfiele. — In keinem Falle konnten wir bei unseren Untersuchungen Thionylverbindungen der tertiären Amine

[1]) Michaelis, Anorganische Chemie 4, 1473.

erhalten, was um so auffallender ist, als nach Colby und Loughlin[1]) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium die Thionylverbindung $(C_6H_5)_2SO$ entsteht.

Thionylchlorid und Dimethylanilin.

Zur Untersuchung der Einwirkung dieser beiden Substanzen auf einander liessen wir 10 g Thionylchlorid (1 Mol.) in 15 ccm trocknen Aethers gelöst zu überschüssigem Dimethylanilin (30 g oder 3 Mol. in 50 ccm Aether gelöst) langsam und unter Kühlung hinzutropfen. Unter heftiger Reaction schied sich eine dunkle feste Masse ab, von welcher sich die ätherische Flüssigkeit leicht abgiessen liess. Die abgeschiedene Masse wurde in Wasser und Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und das abgeschiedene Dimethylanilin mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die hinterbleibende feste grüne Masse wurde dann erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so reines Thiodimethylanilin, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Die ätherische Flüssigkeit wurde zunächst mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, der Aether dann verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Er ergab sich so als Dimethylsulfanilsäure, $C_6H_4{<}^{N(CH_3)_2}_{SO_2 . OH}$, die, da sie als solche nicht in Aether löslich ist, offenbar zuerst als Chlorid vorhanden war. Die Einwirkung des Thionylchlorides war also nach der Gleichung verlaufen:

$$3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,SOCl_2 = S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + SO_2{<}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{Cl}.$$

Thiodimethylanilin, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Diese Verbindung ist schon früher von Tursini[2]) durch Einwirkung von Persulfocyansäure auf Dimethylanilin erhalten, eine Methode, die jedoch kaum zur Darstellung grösserer Mengen geeignet erscheint. Nach der oben angegebenen Darstellungsweise lässt sie sich in jeder beliebigen Menge erhalten.

Das Thiodimethylanilin bildet farblose, an der Luft leicht grün werdende Nadeln, die bei 126° schmelzen und in kaltem Alkohol schwer, in Aether und in heissem Alkohol leichter löslich sind.

Die Analyse der Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.89 pCt.
H	7.35	7.60 »
N	10.29	10.01 »
S	11.76	11.85 »

[1]) Diese Berichte XX, 195. Wir können diese Angabe durchaus bestätigen.
[2]) Diese Berichte XVII, 586.

In Säuren ist das Thiodimethylanilin leicht löslich und bildet mit demselben beständige, jedoch nur zum Theil gut charakterisirte Salze.

Salzsaures Thiodimethylanilin, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 2HCl$, hinterbleibt beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base als weisse, an der Luft leicht farbig werdende Masse, die bei 176° schmilzt und in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.53	20.40 pCt.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Thiodimethylanilins mit Platinchlorid, so entsteht ein Platindoppelsalz als gelbbrauner Niederschlag, der lufttrocken die Zusammensetzung $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, $H_2PtCl_6 + 2H_2O$ besitzt. Eine Platin- und eine Wasserbestimmung ergaben:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9.54	9.85 pCt.
Pt	26.01	25.97 »

Ferrocyanwasserstoffsaures Thiodimethylanilin,
$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2, H_4FeCy_6 + 6H_2O$,

wird als weisses Pulver aus der salzsauren Lösung der Base gefällt und ist in Wasser fast völlig unlöslich.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	9.39	9.10 pCt.
S	5.36	5.30 »

Pikrinsaures Thiodimethylanilin,
$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2, C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Dies auch von Tursini beschriebene Salz fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur salzsauren Lösung der Base als gelber Niederschlag, der sich beim Abfiltriren und Auswaschen oberflächlich roth färbt. Bei mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung in prächtigen, gelben Nadeln, die bei 142° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	13.97	14.05 pCt.

Dimethylanilinsulfonsäure, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{SO_3 . OH}$.

Die wie oben angegeben erhaltene Säure, welche am besten durch Auskochen mit Alkohol, in welchem sie unlöslich ist, gereinigt wird, bildet eine farblose krystallinische Masse und schmilzt unter Bräunung bei 257°. Da die durch Behandeln von Dimethylanilin mit Schwefel-

säure erhaltene Sulfosäure nach Smyth[1]) bei 149—150°, nach Laar[2]) bei 230° schmilzt, so stellten wir uns zum Vergleich in der angegebenen Weise (unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure) diese Verbindung dar und fanden dieselbe in jeder Beziehung mit der vermittelst des Thionylchlorides erhaltenen identisch. Der Schmelzpunkt der reinen Dimethylanilinsulfosäure und zwar, wie wohl als sicher anzunehmen, der Paraverbindung, liegt also bei 257°. Die Angabe von Smyth beruht wohl auf einem Druckfehler und soll 240—250° heissen.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	15.42	15.70 pCt.

Dimethylanilinsulfonsaures Natrium, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{SO_2ONa}$ $+2H_2O$. Die Natriumsalze dieser wie der übrigen Sulfonsäure der tertiären Basen sind besonders gut charakterisirt. Man erhält das vorliegende Salz, wenn man die saure Flüssigkeit, welche man von dem Aether getrennt hat, mit Natronlauge versetzt, wobei sich dasselbe gemischt mit etwas Thiobase und Dimethylanilin als weisser Niederschlag abscheidet, welch' letztere durch heisses Chloroform leicht entfernt werden können. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz dann in langen, farblosen, schön ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser ziemlich leicht, in Natronlauge schwer, in Alkohol nicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	13.90	14.03 pCt.

Thionylchlorid und Diäthylanilin.

Thionylchlorid wirkt auf eine ätherische Lösung von Diäthylanilin ganz ebenso wie auf die Methylverbindungen ein. Angewandt wurden drei Mol. Diäthylanilin (77 g) auf ein Mol. (20 g) Thionylchlorid. Auch hier wurde die ausgeschiedene, feste, harzartige Masse mit Wasser und Salzsäure gelöst und die saure Flüssigkeit von der ätherischen Lösung getrennt. Aus ersterer wurde dann durch Natronlauge das Thiodiäthylanilin nebst unverändertem Diäthylanilin ausgefällt, letzteres durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt und der Rückstand erst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Thiodiäthylanilin krystallisirt dann in langen farblosen oder schwach gelben flimmernden Nädelchen, die bei 83° schmelzen und in kaltem Alkohol mässig, in heissem sehr leicht, in Aether leicht löslich sind.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1237.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 260.

Das Thiodiäthylanilin löst sich leicht in verdünnten Säuren; die Salze desselben krystallisiren wesentlich besser als die der Methylbase.

Salzsaures Thiodiäthylanilin, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2, 2HCl$, krystallisirt beim Verdampfen der wenig überschüssige Säure enthaltenden salzsauren Lösung der Base in langen farblosen Nadeln, die am besten auf einem Thonteller getrocknet werden. Sie schmelzen bei 94° und sind in Wasser leicht löslich. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.66	17.50 pCt.

Schwefelsaures Thiodiäthylanilin, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, H_2SO_4. Das Salz krystallisirt bei eintägigem Stehen der eingedampften Lösung der Base in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure in weissen seidenglänzenden Nadeln, die ebenfalls auf einem Thonteller von Wasser und anhaftender Säure befreit werden. Es ist stets leicht und sicher zu erhalten und schmilzt bei 83°.

	Berechnet	Gefunden
S	15.07	15.14 pCt.

Ferrocyanwasserstoffsaures Thiodiäthylanilin, fällt auf Zusatz von Ferrocyankalium zu einer salzsauren Lösung der Base als weisser Niederschlag und ist der Methylverbindung ganz analog zusammengesetzt.

Pikrinsaures Thiodiäthylanilin, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Auch dieses Salz ist dem der Methylbase ganz ähnlich, färbt sich jedoch nicht im feuchten Zustande an der Luft roth. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen gelben Krystallnädelchen, die bei 177° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	12.57	12.50 pCt.

Diäthylanilinsulfonsäure, $C_6H_4{<}^{N(C_2H_5)_2}_{SO_2.OH}$.

Diese Säure befand sich (wahrscheinlich in Form von Chlorid) in der ätherischen Lösung und bleibt beim Verdunsten derselben als bräunlich-weisse Masse zurück, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit heissem Alkohol leicht ganz rein und völlig weiss erhalten wird. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	52.40	52.60 pCt.
H	6.55	6.79 »
S	13.89	14.31 »

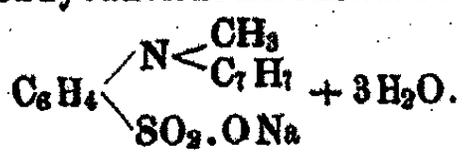
Die Säure erwies sich mit der zum directen Vergleich aus Diäthylanilin und rauchender Schwefelsäure dargestellten völlig identisch.

Beide Säuren bräunten sich bei 250° und schmolzen unter Zersetzung und Aufschäumen bei 270°. Nach einer älteren Angabe von Smyth[1]) soll sich die Säure, ohne zu schmelzen, über 250° zersetzen.

Thionylchlorid und Methylbenzylanilin resp. Aethylbenzylanilin.

Auch auf eine ätherische Lösung dieser Basen wirkt Thionylchlorid lebhaft ein, doch gelang es nicht, die wahrscheinlich flüssigen Thioverbindungen derselben von den Basen selbst zu trennen. Dagegen kann man leicht die gebildeten Sulfonsäuren in Form ihrer Natriumsalze isoliren, die in alkalischem Wasser schwer löslich sind. Zu diesem Zweck wird das Einwirkungsproduct der genannten Substanzen in Wasser und Salzsäure gelöst, mit überschüssiger Natronlauge gefällt und die ölige Masse abfiltrirt, wobei ausser Wasser auch ein Theil der öligen Base abläuft. Die auf dem Filter befindliche Masse wird dann mit Aether abgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auch aus dem wässerigen alkalischen Filtrat scheidet sich noch ein Theil des Natriumsalzes beim Stehen in farblosen, glänzenden, blätterigen Krystallen aus.

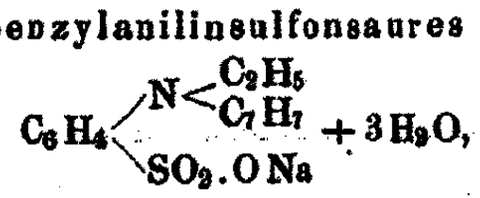
Methylbenzylanilinsulfonsaures Natrium,



Die eben beschriebenen Krystalle dieses Salzes schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, das wasserfreie Salz bei 238°. Die Verbindung ist in Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in quadratischen, perlmutterglänzenden Tafeln. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	47.59	47.80 pCt.
H	5.66	5.75 »
N	3.96	4.17 »
S	9.07	9.10 »
Na	6.51	6.28 »

Aethylbenzylanilinsulfonsaures Natrium,



gleicht dem vorher beschriebenen Salz völlig und schmilzt bei 222°. Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	8.72	8.82 pCt.

[1]) Diese Berichte VII, 1243.

Thionylchlorid und Methyldiphenylamin.

Auf Methyldiphenylamin wirkt das Thionylchlorid viel träger ein wie auf die vorhergehenden tertiären Amine, so dass die Reaction durch längeres Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt werden muss. Es scheidet sich dann eine blaue, dicke Flüssigkeit aus, die, durch Erhitzen mit Salzsäure von überschüssigem Methyldiphenylamin getrennt, eine harzartige Masse darstellt, die sich als ein salzsaures Salz ergab und mit Natronlauge behandelt in eine gleichfalls nicht krystallinische, farblose Base überging. Letztere löst sich in heissem Alkohol und färbt sich mit jeder Spur Salzsäure blau. Die Untersuchung dieser Reaction ist noch nicht abgeschlossen und soll unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid wiederholt werden.

Ebenso wie Thionylchlorid wirkt auch das Selenylchlorid auf tertiäre aromatische Amine ein, indem den Thioverbindungen entsprechende Selenoverbindungen entstehen. Wir werden dieselben in einer weiteren Mittheilung beschreiben.

Auch mit dem Studium der Einwirkung der genannten Chloride auf secundäre und primäre aromatische Amine sind wir beschäftigt.

Aachen, im Februar 1890.

---

84. A. Michaelis und B. Philips: Zur Kenntniss des Thiacetessigesters.

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

(Eingegangen am 28. Februar.)

Bei dem Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf organische Verbindungen ergab sich, dass sich dieses Chlorid sehr leicht mit Acetessigester umsetzt. Lässt man ein Gemisch beider Substanzen in geschlossenen, oder noch besser in offenen Gefässen einige Zeit stehen, so scheiden sich farblose Krystalle in reichlicher Menge aus, die sich leicht durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lassen. Dieselben erwiesen sich ihren Eigenschaften, sowie ihrer Zusammensetzung nach als der zuerst von Hübner [1]) dargestellte, dann von Desliale [2]) durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf

---

[1]) Diese Berichte XVIII. 2090.

[2]) Diese Berichte XX, 2008; XXII, 306.

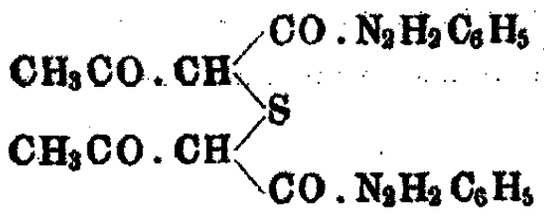
Acetessigester erhaltene, zuletzt von Schönbrodt [1]) und von Buchka und Sprague [2]) näher untersuchte Thiacetessigester, $C_{12}H_{10}O_6S$. Nur der Schmelzpunkt lag stets etwas höher (bei 100 bis 101°) wie derjenige der mit Chlorschwefel erhaltenen Substanz, ein Unterschied, der nicht sehr ins Gewicht fällt, da der Schmelzpunkt dieser Verbindung, wie alle oben genannten Chemiker fanden, von mancherlei nicht immer genau festzustellenden Bedingungen abhängig ist. Um die von uns erhaltene Substanz näher zu charakterisiren, liessen wir Phenylhydrazin darauf einwirken und erhielten dabei, wie Buchka und Sprague, in warmer alkoholischer Lösung und bei Anwendung eines Ueberschusses von Phenylhydrazin rothgelbe Nadeln, die bei 156° schmelzen und die nach den oben genannten Chemikern Phenylmethylpyrazolonazobenzol sind. Bringt man dagegen eine Lösung der Verbindung in Eisessig mit einer ebensolchen von Phenylhydrazin zusammen und lässt in der Kälte stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit viel schwächer gefärbte Krystalle einer anderen Verbindung ab, die durch Abpressen, Abwaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht farblos erhalten werden. Diese Verbindung erwies sich als schwefelhaltig und die Analysen führten zu der Formel $C_{20}H_{22}O_4N_2S$.

	Berechnet	Gefunden
N	13.50	13.30 pCt.
S	7.73	7.74 »
C	57.97	58.15 »
H	5.31	5.55 »

Die Verbindung ist danach aus 1 Molekül Thiacetessigester und 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Molekülen Alkohol entstanden:

$$C_{12}H_{10}O_6S + 2C_6H_5N_2H_3 = C_{20}H_{22}O_4N_2S + 2C_2H_5OH.$$

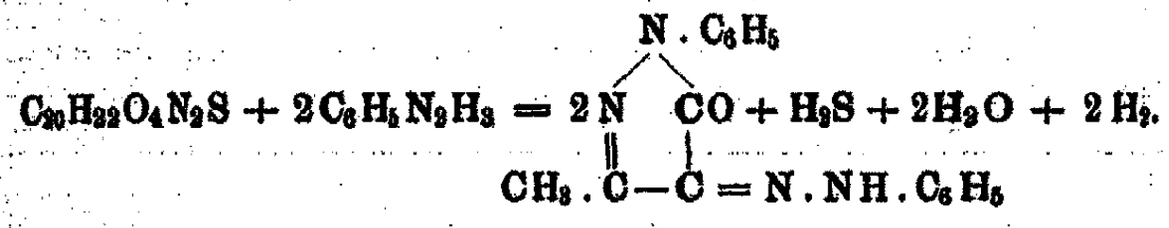
Man kann sie mithin als Thiacetessigsäurephenylhydrazid



betrachten, doch ist die Constitution auch möglicherweise eine andere. Die Verbindung bildet farblose, in Eisessig schwer, in heissem Alkohol etwas leichter lösliche Krystalle, die sich bei 185° zersetzen. Erwärmt man die alkoholische Lösung dieser Verbindung mit Phenylhydrazin, so entstehen die oben angeführten rothgelben Nadeln, die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 197.
[2]) Diese Berichte XXII, 2541.

nach Buchka und Sprague Phenylmethylpyrazolonazobenzol sind, unter Austritt von Schwefelwasserstoff, Wasser und Wasserstoff:



Merkwürdig ist, dass bei dieser Reaction, die doch bei relativ niederer Temperatur verläuft, ein Austritt von Wasserstoff, resp. eine Reduction von Phenylhydrazin stattfindet.

Durch Wechselwirkung von Thionylchlorid mit Acetessigester entsteht also ebenso wenig, wie bei der Wechselwirkung mit tertiären aromatischen Aminen eine Thionylverbindung, sondern es findet immer Bildung von Thioverbindungen statt.

Auch Selenoxychlorid scheint in ähnlicher Weise unter Bildung einer krystallisirten Selenverbindung einzumischen, deren Untersuchung der Eine von uns (M.) ausführen lassen wird.

Aachen, im Februar 1890.

Nächste Sitzung: Montag, 10. März 1890, 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 10. März 1890.

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

Der Vorsitzende begrüsst zunächst

Hrn. AUGUST KEKULÉ,

den er bittet, an der Seite des Präsidenten Platz zu nehmen, sodann die zahlreich aus der Nähe und aus der Ferne zu dem Ehrentage des gefeierten Mannes Eingetroffenen. In den Annalen der deutschen chemischen Gesellschaft sei keine Sitzung verzeichnet, zu welcher sich eine auch nur entfernt ähnliche Anzahl von Koryphäen der chemischen Wissenschaft zusammengefunden habe. Er danke im Namen des Vorstandes Hrn. Kekulé für sein persönliches Erscheinen am heutigen Abende, ohne welches eine Versammlung, wie die hier vereinte, niemals zustandegekommen wäre.

Hr. A. v. Baeyer nimmt alsdann das Wort, indem er der Gesellschaft eine Reihe von Vorschlägen zur Vereinfachung und schärferen Präcisirung der Nomenclatur organischer Verbindungen unterbreitet. An den mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Vortrag schliesst sich eine längere Discussion, an welcher sich die HHrn. C. Liebermann, A. Michaelis, V. Meyer, F. Tiemann und der Vorsitzende betheiligen. Hr. v. Baeyer erwähnt, dass der im vergangenen Jahre gelegentlich der Weltausstellung in Paris

tagende internationale chemische Congress eine Commission mit dem Auftrage betraut habe, Vorschläge für Regelung der chemischen Nomenclatur zu machen. Die deutschen Mitglieder dieser Commission seien Hr. E. Nölting und er selber, und die der Versammlung mitgetheilten Vorschläge seien das Ergebniss der Vorarbeiten für die von dem Congress in Aussicht genommene Berathung dieser Angelegenheit. Die Versammlung erachtet es für angezeigt, dass auch der Vorstand der chemischen Gesellschaft dieser hochwichtigen Frage seine Aufmerksamkeit zuwende, und es werden daher die HH. v. Baeyer und Nölting gebeten, die weiteren Ergebnisse der Berathung auch an den Vorstand gelangen zu lassen. Auf Vorschlag des Hrn. v. Baeyer wird beschlossen, Hrn. F. Beilstein, welchem bezüglich der Nomenclaturfrage vielleicht grössere Erfahrungen zur Seite stehen, als irgend einem Andern, dieser Commission hinzuzufügen und denselben mit dem Vorsitze zu betrauen. Noch spricht Hr. Michaelis den dringenden Wunsch aus, dass die Commission die Nomenclatur auch der anorganischen Verbindungen mit in den Kreis ihrer Berathung ziehen möge.

Alsdann hält Hr. C. Bischoff aus Riga einen Vortrag über isomere alkyl-substituirte Bernsteinsäuren.

Endlich nimmt Hr. Kekulé, einem allseitig geäusserten Wunsche entsprechend, das Wort und macht der Gesellschaft in einstündigem, mit dem glücklichsten Humor gewürztem und von der Versammlung mit rauschendem Beifall aufgenommenem Vortrage Mittheilung über neue Versuche, welche er zur Feststellung der Constitution des Pyridins unternommen hat.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Sutherland, D. A., Whitehaven;
Kleeberg, Felix, New Haven, Conn., U. S. A.;
Clapp, R. R., Pawtuckel, R. J., U. S. A.;
Wheeler, H. L., Chicago, Ill., U. S. A.;
Ewan, Thomas, München;
Bánsa, Conrad, Berlin;
Schrader, Dr. Ludwig, Unna;
Dieckhoff, August, Gimborn, August von, } Aachen;
Loesner, Hans, Dresden;
Neuberg, Oskar, Heidelberg;
Ludwig, Dr. Robert, Florisdorf bei Wien;
Soltmann, Rudolf, München;
Timofejew, Wladimir, Leipzig;
Spanutius, F. W., Jowa, U. S. A.;
Goldbeck, Otto, Berlin;
Browne, A. L., Muñoz, L. E., Jones, H. C., Burrough, Horace, Jr., Coates, Charles E., Metcalf, W. V., } Baltimore, Md., U. S. A.;
Marshall, Dr. Hugh, Ford, John S., } Edinburgh.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Lehfeld, Adolf, Assayer 206 East 75th Str., New York (durch J. F. Holtz und G. Archbold);
Driessen, August, anorg. Lab. d. K. technischen Hochschule, Aachen (durch A. Classen und J. Messinger);
Woodman, Durand, Elsasserstr. 29 III, Berlin (durch S. Gabriel und A. L. Smith);
Schmitz, Ludolf, Biernaux, Fernand, Scharfenberg, Oswald, Scherickerath, Carl, Winkler, A. J., } Bonn a. Rh. (durch R. Anschütz und J. Bredt);
Bell, Percy, Carter, Manchester (durch A. Bistrzycki und S. Kleemann);

Hartmann, A., Kafka, Emil, Suckow, A., Ulffers, F., } Charlottenburg (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Liebert, Martin, Schlachtgasse 1, Berlin (durch C. Friedheim und W. Schmitz-Dumont);

Pinkus, Georg, Französische-strasse 28, Berlin, Peterhaus, Joseph, École de Chimie, Genève } (durch C. Graebe und S. Levy);

Garcia, S. A., Schumannstr. 16, Berlin (durch A. Pinner und F. Tiemann);

Miethe, Dr. A., Sternwarte, Potsdam (durch O. N. Witt und F. Tiemann);

Rabe, Dr. H., Tentelew'sche chemische Fabrik bei St. Petersburg (durch G. Wischin und C. Liebermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

642. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften. Lpzg. 1889.
No. 1. H. Helmholtz. Ueber die Erhaltung der Kraft (1847).
No. 2. C. F. Gauss. Allgemeine Lehrsätze in Beziehung auf die im verkehrten Verhältnisse des Quadrates der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstossungskräfte (1840).
No. 3. J. Dalton und W. H. Wollaston. Die Grundlagen der Atomtheorie (1803—1808).
No. 4. Gay-Lussac. Untersuchungen über das Jod (1814).
No. 5. C. F. Gauss. Allgemeine Flächentheorie (1827).
No. 6. E. H. Weber. Ueber die Anwendung der Flächentheorie auf die Lehre vom Kreislaufe des Blutes und insbesondere auf die Pulslehre (1850).
No. 7. F. W. Bessel. Untersuchungen über die Länge des einfachen Secundenpenduls (1826).
No. 8. A. Avogadro und Ampère. Die Grundlagen der Moleculartheorie (1811 u. 1814).

643. Thomsen, J. J. Anwendung der Dynamik auf Physik und Chemie. Leipzig 1890.

644. Langer, Theodor. Grundriss der Chemie für Brauer und Mälzer. 2. Aufl. Leipzig 1890.

Die Sitzung schliesst 10 Uhr 50 Minuten.

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

Mittheilungen.

85. Victor Meyer: Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung [1]).

(Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 28. Januar 1890.)

Meine Herren!

Indem ich es unternehme, vor einem grösseren Kreise von Fachgenossen das Bild eines Einzelgebietes unserer Wissenschaft zu entrollen, bin ich mir wohl bewusst, einen Versuch zu wagen, dessen Schwierigkeit keineswegs durch eine jahrelange Beschäftigung mit dem Gegenstande der Darstellung beseitigt wird. Das tagtägliche Operiren mit den Einzelheiten einer Disciplin schliesst die Gefahr nicht aus, dass Glänzendes mit Echtem verwechselt werde, oder dass Dinge, welche unzweifelhaft von einer gewissen Wichtigkeit sind und sich daher längere Zeit im Vordergrunde der Tagesdebatte halten, eben deswegen für epochemachend angesehen werden, während die spätere Generation sie nur mit Mühe in der grossen Zahl gleich wichtiger Gegenstände aufzufinden vermag.

Wenn dieser Satz gewiss Giltigkeit hat für jedes Gebiet einer in lebhafter Weiterentwickelung begriffenen Wissenschaft [2]), so wird er in ganz besonderem Maasse heute Anwendung finden, wo ich ver-

---

[1]) Infolge Ueberhäufung mit Geschäften, welche durch meinen Amtsantritt in Heidelberg und dringende Vorarbeiten für den zum Frühjahr geplanten Laboratoriums-Bau veranlasst sind, war es mir schlechterdings unmöglich, für diesen Vortrag ein Manuscript auszuarbeiten; ich musste mich vielmehr auf kurze, rein sachliche, für die Drucklegung nicht brauchbare Notizen beschränken. Für die vorliegende Veröffentlichung benutze ich ein während des Vortrags aufgenommenes, von mir revidirtes Stenogramm, welches in gebührender Weise umzuarbeiten und abzurunden mir aus Zeitmangel unmöglich war. Der Leser wolle deshalb die zahlreichen Unebenheiten und Mängel der Arbeit nachsichtig beurtheilen. — Dass bei derselben historische Vollständigkeit in keiner Weise erstrebt worden ist, bedarf wohl kaum besonderer Erwähnung. V. Meyer.

[2]) Vergl. V. Meyer, »Deutsche Rundschau«, December 1883, p. 419.

suchen will, Ihnen ein Bild zu geben von der allerjüngsten Entwickelungsphase der theoretischen Chemie — bezw. eines Theils unserer Wissenschaft, welcher — noch in täglicher Wandlung begriffen — sich in den letzten Jahren in sehr rascher Weise ausgebreitet hat. Ich habe für denselben vor 2 Jahren den Namen der »Stereochemie« eingeführt, während man sich früher wohl des Namens »la chimie dans l'espace«, oder der »Chemie im Sinne der räumlichen Betrachtungsweise«, oder endlich der »Lehre von der geometrischen Isomerie« bedient hat.

Jedermann weiss, dass diese neue Epoche der theoretischen Chemie an die Namen Le Bel und van 't Hoff, vorzugsweise aber an denjenigen des Letzteren, anknüpft. Es gewährt mir Freude und bestärkt mich in der Annahme, nichts Ihnen Unsympathisches vorzutragen, wenn ich daran denke, dass dieser erleuchtete Forscher vor wenigen Wochen zum Ehrenmitgliede unserer Gesellschaft erwählt worden ist. Wie ich hoffe, werden Sie nicht ungern sich eine Stunde von seinen wissenschaftlichen Thaten unterhalten lassen.

Es sind aber nicht Le Bel und van 't Hoff allein, von denen ich zu sprechen habe, sondern ich muss, wenn ich historisch zu Werke gehen will, noch einige andere Forscher nennen, welche Betrachtungen, wie sie zumal van 't Hoff so bewunderungswürdig durchgeführt hat, schon früher theils andeutungsweise, theils mehr oder weniger eingehend angestellt haben. Vor allem habe ich hier Wislicenus zu nennen. Ich war zugegen — und gewiss noch mancher unter Ihnen —, als im Jahre 1869 Wislicenus auf der Innsbrucker Naturforscherversammlung einen Vortrag hielt über die Milchsäuren und gewisse Isomerien, die sich zu jener Zeit nicht erklären liessen; damals schrieb er an die Tafel des Innsbrucker Universitätslaboratoriums eine Formel, welche mit unseren heutigen stereochemischen Formeln noch nicht viel Aehnlichkeit besass, aber doch den Gedanken bestimmt zum Ausdrucke brachte, dass unsere bisherigen Symbole, welche lediglich den Ideen der Structurtheorie Ausdruck verliehen, nicht ausreichen, um alle chemischen Isomerien zu erklären; dass es vielmehr nöthig sei, die räumliche Lagerung der Atome mit in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. Denselben Gedanken drückte Wislicenus bald darauf in einer in Liebigs Annalen veröffentlichten Abhandlung aus. Als nachher zum ersten Male durch van 't Hoff und Le Bel derartige Betrachtungen eingehend durchgeführt und publicirt wurden, da hat van 't Hoff als Motto seiner Publication — der berühmten Schrift: »la chimie dans l'espace« — jene Wislicenus'schen Worte gesetzt. Er hat also Wislicenus als den Forscher bezeichnet, welcher zuerst die Nothwendigkeit der stereochemischen Betrachtung erkannt hat, wenn er dem Gedanken damals auch noch keine bestimmte Form zu geben vermochte.

Andere — ich muss vor allem Graebe nennen — haben noch früher Betrachtungen angestellt, welche man heute wohl mit Recht als stereochemische bezeichnen kann. Hat doch Graebe zu einer Zeit, da man von der Isomerie der zweifach substituirten Benzole noch ausserordentlich wenig wusste, die Vermuthung ausgesprochen, dass die Phtalsäure wahrscheinlich die beiden Carboxylgruppen an benachbarten Kohlenstoff-Atomen enthalte, weil sie mit grosser Leichtigkeit Anhydrid bilde [während ihre Isomeren dies bekanntlich nicht vermögen]; die Anhydridbildung ist aber nichts anderes als die Verkuppelung zweier Kohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom. — Aehnliche Speculationen stellte Graebe über das Chinon an, welches er damals noch für eine Orthoverbindung hielt. Hier war also ein bestimmter Gedanke über die räumliche Vertheilung der Gruppen, zum mindesten in den Benzolderivaten, ausgesprochen.

Hier darf auch nicht unerwähnt bleiben jene wunderbare chemische Prognose, welche Kekulé schon vor einem Vierteljahrhundert gestellt hat, indem er — geleitet von einem eigenartigen chemischen Instinct — die Unmöglichkeit der Existenz eines Phenylenoxyds behauptete. Heute werden wir geneigt sein, hierin die Vorausahnung stereochemischer Verhältnisse des Benzolmoleküls zu erblicken, welche sich nur einem besonders beanlagten Geiste so frühzeitig erschliessen konnte. Ich komme darauf in einem späteren Theile meines Vortrags zurück.

Dergleichen Ideen, früher nur gelegentlich entwickelt, sind nun in voller Klarheit in der epochemachenden Arbeit von van 't Hoff behandelt. Seine berühmte Broschüre, im Jahre 1874 abgefasst, kam zuerst in französischer Sprache heraus, etwa 11 Jahre später erschien sie zum zweiten Male mit veränderter Bezeichnung und gänzlich umgearbeitet unter dem Namen: »dix années dans l'histoire d'une théorie.« Sie ist in Deutschland besonders bekannt geworden, seitdem Wislicenus sich ihrer angenommen und veranlasst hat, dass Herrmann sie in's Deutsche übersetzte. Dieser hat uns eine Arbeit geliefert, welche die höchste Anerkennung verdient. Denn die deutsche Ausgabe ist nicht nur eine Uebersetzung, sondern in Wahrheit eine Neubearbeitung des Gegenstandes, in welcher eine ganze Anzahl von Gedanken, wenn nicht neu ausgesprochen, so doch mit einer Klarheit niedergelegt sind, wie sie in der ursprünglichen Arbeit in dem Maasse nicht vorhanden war.

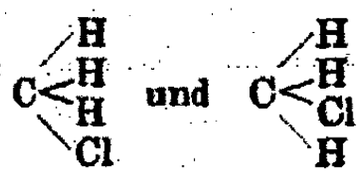
Gleichzeitig mit van 't Hoff und unabhängig von ihm hat, wie ich schon erwähnte, Le Bel im Jahre 1874 die gleichen Grundgedanken erfasst und in einer Abhandlung niedergelegt. Wir sprechen daher heut mit Recht von einer »Le Bel-van 't Hoff'schen Theorie«, wenn wir die Stereochemie nach ihren Urhebern zu benennen beabsichtigen.

Nun, meine Herren, es hiesse Eulen nach Athen tragen, wollte ich die Grundgedanken dieser Theorie ausführlich vor Ihnen entwickeln. Die Herrmann'sche Broschüre, sowie die zweite Auflage der van 't Hoff'schen Schrift, ist allgemein zugänglich und bekannt, und Le Bel's Abhandlung ist in der neuen van 't Hoff'schen Broschüre, welche der Verfasser Herrn Le Bel gewidmet hat, wörtlich wiedergegeben — ein Zeichen, wie wenig eifersüchtig die beiden Forscher gegen einander sind, welche, ohne von einander zu wissen, gleichzeitig einen so wichtigen Gedanken gefasst, durchdacht und ausgearbeitet haben.

Es ist bekannt, dass man sich nach den beiden Forschern das Kohlenstoffatom als ein Tetraëder vorzustellen hat, nicht in dem Sinne, dass es wirklich die Gestalt des Tetraëders haben müsse, sondern so, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs nach vier symmetrischen Richtungen in den Raum sich erstrecken. Dieser Gedanke ist vollkommen nothwendig und auch sicher schon von Andern gefasst, bevor van 't Hoff und Le Bel ihn ausgesprochen haben. Ich habe ihn früher nirgends gelesen, aber ich kann versichern, dass wenigstens ich ihn, seit 1871, so lange als ich Vorlesungen über organische Chemie halte, oftmals entwickelt habe. Dies erachte ich aber keineswegs als ein Verdienst, es liegt mir fern, damit auch nur den allergeringsten Antheil für mich in Anspruch zu nehmen. Es war das vielmehr ein Gedanke, der sich Jedem aufdrängen musste, welcher ernstlich mit dem Problem der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes sich beschäftigte.

Wenn nämlich das Grubengas die Formel

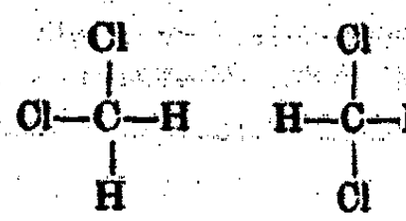
besässe, dann müsste man annehmen, dass es 2 Chlormethyle gebe:



Da aber nur ein Chlor-, Brom-, Jod- etc. Methyl existirt, so ist eine solche Formel ausgeschlossen. Drückt man nun die nahe liegende Annahme einer symmetrischen Erstreckung der Valenzen in folgender Weise aus:

so erkennt man, dass auch diese Formel nicht richtig sein kann; denn dann gäbe es zwar nur ein Chlormethyl, aber es müssten 2 Chlor-

methylene existiren, eins, in welchem die beiden Chloratome benachbart sind, und ein zweites, in welchem sie es nicht sind:



Aber auch eine solche Isomerie existirt in Wirklichkeit nicht. Diese äusserst einfache Betrachtung, der aber weiter keine Folge gegeben wurde, hat gewiss viele Chemiker schon vor langer Zeit dazu geführt, anzunehmen, dass die 4 Wasserstoffatome des Grubengases so um das Kohlenstoffatom geordnet sein müssen, dass räumliche Symmetrie vorhanden ist; eine andere derartige Anordnung, als die tetraëdrische giebt es aber nicht.

Die tetraëdrische Anordnung lag sonach schon in der Valenzhypothese und der Theorie der isomeren Methanderivate begründet, ohne dass man darauf Gewicht gelegt hat. Es ist aber nicht ein Verdienst, etwas zu sehen, sondern die Bedeutung des Gesehenen zu erkennen, und denjenigen kommt die Ehre der Entdeckung zu, an deren Namen sich die Erkenntniss der Tragweite eines Fundes knüpft. Für mich ist das eine Betrachtung gewesen, die ich nicht weiter ausgesponnen, und der ich keine Bedeutung beigelegt habe.

van 't Hoff und Le Bel haben darauf aufmerksam gemacht, dass es eine Anzahl von Isomerien giebt, darunter die der von Wislicenus untersuchten Milchsäuren, welche sich auf diese Weise verständlich machen lassen. Wenn vier verschiedene Atome sich mit einem Kohlenstoffatom verbinden, so kommen Isomerien feinerer Art zu Stande als die der Verbindungen verschiedener Structur; die so entstehenden Isomeren verhalten sich räumlich zu einander, wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbilde.

Denken Sie sich — wie es dieses Modell anschaulich machen soll — ein Kohlenstoffatom in der Mitte eines regulären Tetraëders und an den Ecken des Tetraëders die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod angebracht, so leuchtet ein, dass es zwei verschiedene körperliche Modelle giebt, die einer solchen Anordnung entsprechen. Sie brauchen nur zwei der Atome ihre Plätze wechseln zu lassen, z. B. Brom und Jod, so ist das neue Tetraëder das Spiegelbild des ersteren.

Die eben benutzten, allgemein bekannten, aus Holzkugeln und Messingdrähten gefertigten Modelle, welche von Kekulé herrühren, sind sehr geeignet, das Gesagte vor einem grösseren Auditorium, also in Vorlesungen u. s. w., zu demonstriren. Für den Gebrauch des Forschers am Schreibtische sind dieselben zu umfangreich und zu kostspielig. Bei weitem besser geeignet, um sich stereochemische

Fragen zu überlegen und klar zu machen, bei welchen eine grosse Anzahl von Atomen in Betracht kommt [z. B. die Bilder des Benzols, Naphtalins u. s. w. darzustellen], sind kleine Modelle aus Gummischlauch, wie sie von Herrn Professor Paul Friedländer in Karlsruhe construirt worden sind, und wie ich sie Ihnen hier in grösserer Anzahl vorlege [1]).

Ich bediene mich derselben regelmässig, weniger in den Vorlesungen als vielmehr im Arbeitszimmer, wo mir dieselben ganz unentbehrlich geworden sind. Sie bieten den grossen Vortheil der Compendiosität und der Billigkeit; für wenige Mark können Sie sich ein paar Dutzend Kohlenstoff-Modelle verschaffen. Diese bestehen aus je vier kurzen Gummischläuchen, deren lichte Weite etwa der Dicke eines Zündholzes gleich ist, und die in der Mitte zusammengelöthet sind; sie erstrecken sich in derselben Weise, wie die Drähte an dem älteren Modell, in den Raum. Einwerthige Atome werden angedeutet durch kleine Hölzchen mit verschiedenfarbigen Spitzen, welche die Form von Zündhölzern haben.

Sollen Derivate der C_3-Reihe dargestellt werden, so steckt man ein Hölzchen in den Schlauch hinein, lässt es zur Hälfte heraueragen und befestigt daran ein zweites Atommodell, daran kann man wieder ein drittes, viertes u. s. w. anbringen. Es leuchtet ein, dass man auf diese Weise auch Verbindungen mit grossen Ketten sehr bequem darstellen kann.

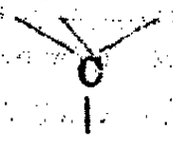
Unter den zahlreichen Fragen, die man sich so mit einem Blicke beantworten kann, möchte ich Ihnen hier diejenige nach der Gestalt einer Reihe C—C—C illustriren, wie sie im Propan vorkommt. Sie sehen ohne Weiteres, dass die drei Kohlenstoffatome unmöglich in einer geraden Linie liegen können, sie müssen vielmehr in den Ecken eines Dreiecks gelegen sein, dessen Winkel gegeben sind durch denjenigen, unter welchem die Valenzrichtungen des Kohlenstoffs einander schneiden.

Diese »räumlichen Symbole« lassen an Klarheit wenig zu wünschen übrig. Bei weitem schwieriger ist es, das Gleiche auf dem Papier auszudrücken. Die von van 't Hoff, Wislicenus und Andern gewählte Methode, das Kohlenstoffatom durch die perspectivische Zeichnung eines Tetraëders auszudrücken, scheint mir den Mangel zu haben, dass dabei die Valenzrichtungen, auf die es ja grade ankommt,

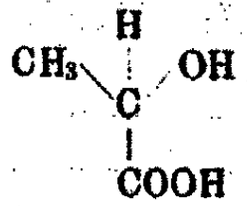
---

[1]) Die vorgelegten Modelle habe ich von der Firma Schneck, Königsberger & Mandl in Breitensee bei Wien zum Preise von 30 Pf. pro Stück bezogen.

nicht zum Ausdrucke gelangen. Ich ziehe es vor, das Kohlenstoffatom durch das [tetraëdrisch gedachte] Symbol



auszudrücken. Die Milchsäure zum Beispiel, welche der stereochemischen Isomerie fähig erscheint, weil sie ein sogenanntes »asymmetrisches Kohlenstoffatom« enthält, das heisst eines, welches mit vier verschiedenen Gruppen in Verbindung steht, wird durch folgende Formel ausgedrückt:

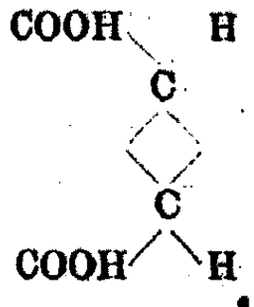


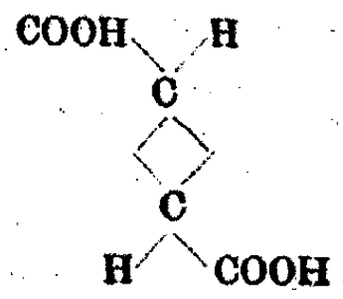
Hier ist die Sachlage die gleiche wie beim Chlor-, Brom-, Jodmethan; es giebt zwei Modificationen, deren Modelle sich so verhalten, wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbild.

Den ersten grossen Erfolg erzielten van't Hoff und Le Bel durch die Erkenntniss, dass Verbindungen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, einerseits der räumlichen Isomerie, andererseits der optischen Activität fähig sind.

Sie wiesen alsbald auf eine Anzahl von Körpern hin, welche die Polarisationsebene des Lichts drehen und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Solche Verbindungen sind der Activität fähig, aber, um ein derbes Bild zu gebrauchen, sie sind doch nicht dazu verpflichtet. Sie können unter Umständen auch optisch inactiv sein, aus Gründen, auf die ich noch zu sprechen komme.

Die beiden Aethyliden-Milchsäuren, der optisch active Amylalkohol, die Hydrobenzoïne sind bekannte Beispiele von Isomerien, die sich durch die Structurlehre nicht erklären liessen, aber jetzt verständlich werden. van't Hoff erkannte schon bei seiner ersten Publication, dass die lange unaufgeklärt gebliebene Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure sich mit Hülfe dieser Theorie in befriedigender Weise beleuchten lässt. Dies lässt sich sowohl an dem Modell, welches ich Ihnen vorweise, wie in der Ebene der Tafel durch die Formeln:





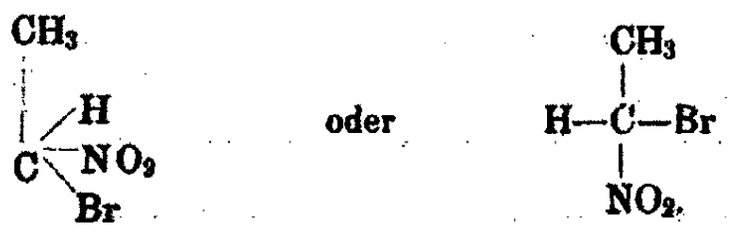
zum Ausdruck bringen.

Diese Speculationen fanden Anfangs keineswegs allgemeinen Beifall. Allein es erging ihnen ähnlich, wie Mendelejeff's natürlichem System der Elemente: anfänglich mit Lächeln betrachtet, wurde es bald ein Gegenstand staunender Bewunderung, als die kühnen Prognosen des russischen Forschers durch die Thatsachen überraschende Bestätigung fanden. So vermochten auch Le Bel und van 't Hoff bald zu zeigen, dass der Satz von der Asymmetrie und optischen Activität jedenfalls nach einer Seite hin richtig sei; die folgenden Betrachtungen mögen dies näher erläutern.

Wie schon erwähnt, hatten Le Bel und van 't Hoff die Ansicht ausgesprochen, nur solche Körper können optisch activ sein, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Sie müssen es nicht sein; sie können auch inactiv auftreten und werden es immer dann sein, wenn sie eine Mischung von gleichen Mengen rechts und links drehender Substanzen darstellen. Wir werden uns also niemals wundern dürfen, wenn wir bei einer Substanz, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, keine Drehung vorfinden; wohl aber würden wir die Theorie anzuklagen haben, wenn der Fall umgekehrt wäre.

In der Literatur waren nun mehrere Substanzen beschrieben, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten — es waren Bernsteinsäure und Styrol — und welche dennoch optisch activ sein sollten. van 't Hoff war kühn genug, zu behaupten, dass dies nicht richtig sein könne. Er wiederholte die Versuche und fand, dass in der That falsche Angaben vorlagen. Die Bernsteinsäure und das Styrol erwiesen sich in reinem Zustande unter allen Umständen optisch inactiv, und so war in dieser Beziehung ein grosser Erfolg errungen.

Es fällt Ihnen vielleicht auf, dass grade bei den einfachsten Körpern die auf unsymmetrischem Bau begründete Isomerie sich nicht beobachten lässt. Das Chlor-Brom-Jod-Methan, $CHClBrJ$, von dem ich vorher gesprochen habe, ist nicht bekannt; aber wir kennen analoge Körper, Nitro-Verbindungen, welche ebenso viel verschiedene Gruppen enthalten. Das Brom-Nitro-Aethan z. B. hat die Form:

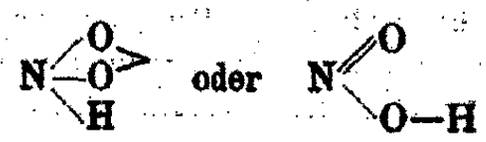


Ein Kohlenstoffatom ist verbunden mit vier differenten Gruppen. Bei diesem Körper könnte man allenfalls optische Activität erwarten, doch weder bei ihm noch bei ähnlichen Substanzen hat man dieselbe gefunden.

Wir werden uns aber nicht allzusehr darüber wundern, dass bei den einfachsten Substanzen diese Isomerie fehlt, wenn wir an

andere Fälle denken, in denen es sich um weniger subtile Isomerien handelt.

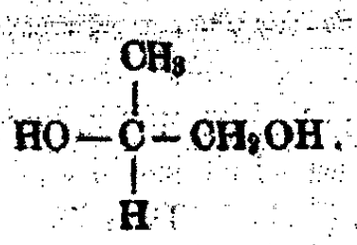
Die Blausäure H—C≡N (Mancher schreibt dieselbe auch wohl C═N—H) kennen wir nur in einer Form. Aber es giebt zwei blausaure Methyle, das Acetonitril und das Methylcarbylamin, welche ganz und gar verschieden sind. Dasselbe gilt von der salpetrigen Säure; wir haben sie nur in einer Form, und wir werden schwerlich jemals endgültig entscheiden können, ob sie die Formel



hat. Diese Formeln sind vielleicht beide richtig oder auch beide falsch; denn es ist möglich, dass beide nur zeitlich verschiedene Phasen darstellen, wie es die Hypothese von der Tautomerie und Desmotropie annimmt. Führen Sie aber Methyl in das Molekül der Blausäure oder der salpetrigen Säure ein, so treten alsbald wirkliche Isomerien ein. Zahlreiche andere Fälle zeigen uns, dass in der That Isomerien bei den einfachsten Körpern nur selten beobachtet werden, wie ein Blick auf die ganze anorganische Chemie lehrt. Fast möchte man geneigt sein, den Hauptunterschied zwischen der organischen und anorganischen Chemie so zu formuliren: die eine ist die Lehre von der Isomerie, und die andere ist es nicht. Bei den einfachen Substanzen — wahrscheinlich infolge der grösseren Beweglichkeit der Atome — fehlt die Isomerie und tritt an ihre Stelle die Tautomerie, d. i. die Erscheinung, dass ein Körper, der nur in einer Form bekannt ist, ein Verhalten zeigt, welches verschiedenen Structurformeln entspricht. Die Isomerie aber beginnt erst bei den complicirten Substanzen. Es läst sich verstehen, dass da, wo grössere, weniger leicht bewegliche Gruppen in das Molekül eingetreten sind, die Beweglichkeit der Atome und Gruppen, welche die Erscheinung der Tautomerie hervorruft, aufgehoben ist, daher wird hier die Isomerie bemerkbar werden, die bei den einfachen Körpern fehlt. —

Unter den grossen Erfolgen, welche die stereochemische Methode aufzuweisen hat, sind vor allem die Spaltungsversuche zu nennen. Es mag im Anfang Mancher gelächelt haben, als van't Hoff und Le Bel behaupteten, dass bei Körpern, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und die doch inactiv sind, der Grund der Inactivität darin zu suchen sei, dass eine Mischung von zwei Isomeren vorliege, von denen das eine nach rechts, das andere ebenso weit nach links dreht. Aber dieses Lächeln hat der Bewunderung Platz gemacht, namentlich als man die Spaltung relativ einfacher Substanzen, wie z. B. des Propylenglykols, durchführte, bezw. als es gelang,

diese inactiven Substanzen activ zu machen. Das Propylenglykol hat die Formel

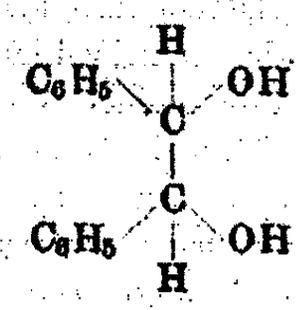


Sie sehen das mittlere Kohlenstoffatom mit 4 verschiedenen Gruppen in Verbindung; diese Substanz dreht die Polarisation des Lichtes durchaus nicht. Aber Le Bel, getragen von der Ueberzeugung, dass der Körper unter Umständen müsse activ auftreten können, versuchte es, ihn gewissermaassen hierzu zu zwingen, indem er nach dem Vorgange von Pasteur Spaltungsversuche mit Hülfe von Pilzwucherungen vornahm; er sagte sich: wenn die Spaltung auf chemischem Wege nicht gelingt, so wird dieselbe vielleicht auf physiologischem Wege zu erreichen sein. Lassen wir Mikroorganismen sich in einer Lösung des Glykols entwickeln, welche sich auf Kosten desselben ernähren, so erscheint es nicht unmöglich, dass dieselben — wenn dieser Ausdruck einmal gestattet ist — einen grösseren Appetit haben auf das Rechtspropylenglykol als auf das Linkspropylenglykol, sodass das eine in grösserem Maasse verzehrt werde. Dieser Gedanke, der a priori kühn erscheint, hat sich bestätigt; als man Schimmelkulturen auf einem Präparat von Propylenglykol entwickelte, wurde es in der That optisch activ. Diese Methode ist nachher öfter angewendet. Sie wissen, dass die Mandelsäure gespalten wurde durch Lewkowitsch. Das künstliche Coniin vermochte Ladenburg auf diesem Wege nicht activ zu machen. Doch gelang ihm auch dies mit Hilfe einer anderen Methode, nämlich durch Verbindung desselben mit einer optisch activen Säure. Wir können nun freilich nicht mit Bestimmtheit sagen, dass der Gedanke des stärkeren Verbrauches der nach der einen Seite drehenden Substanzen durch die Mikroben richtig ist. Man könnte ja auch annehmen, dass die Activität in Wahrheit erst durch den Vegetationsprocess der Organismen erzeugt wird, obwohl das wenig wahrscheinlich ist. Allein hierauf kommt es für uns weniger an. Der Erfolg bleibt, dass die Substanzen, welche nach der Theorie spaltbar sein sollten, wirklich activ gemacht werden konnten, und dass man bei nicht asymmetrischen Gebilden dies vergeblich versuchte; weder durch Schimmelkulturen, noch auf andere Weise konnten sie optisch activ gemacht werden.

Ich möchte nicht unterlassen, hier ein Bedenken gegen die vorgetragene Anschauung geltend zu machen, da ich weit davon entfernt bin, indem ich versuche, das Interesse für die Stereochemie in weiteren Kreisen wach zu rufen, dieselbe von irgend einem Ge-

sichtspunkte aus für fertig zu halten; sie ist durchaus noch der Entwicklung bedürftig, und es ist eine grosse Anzahl von Punkten vorhanden, die wir noch als schwache bezeichnen müssen. Einer dieser Punkte, der, wenn er auch nicht sehr schwer ins Gewicht fällt, doch erwähnt werden muss, ist die Annahme, dass viele krystallisirende, inactive Stoffe Gemenge einer rechts- und einer linksdrehenden Modification seien.

Meine Herren, Sie kennen alle das Hydrobenzoïn, diesen zweiatomigen Alkohol:



Es enthält 2 asymmetrische Kohlenstoffatome. Nun kennt man davon in der That 2 Isomere. Das ist vollkommen im Einklang mit der Theorie. Allein die Eigenschaften dieser Isomeren sind mit der Theorie nicht ganz ungezwungen in Einklang zu bringen.

Nach der Theorie kann von vorn herein nur ein optisch inactives Hydrobenzoïn angenommen werden, welches entsteht, wenn von den beiden, das Molekül desselben zusammensetzenden Tetraëdern, das eine (z. B. das oben gezeichnete) die rechtsdrehende Form besitzt, während das andere an und für sich nach links drehen würde. Durch die Combination dieser beiden Tetraëder muss natürlich ein inactives Molekül entstehen, welches durch die oben gezeichnete Formel ausgedrückt werden mag.

Nach der Theorie sind nun noch 2 weitere Isomere denkbar, welchen, wenn wir das erste durch das Zeichen:

ausdrücken (in welchem die Buchstaben r und l »rechts«- und »links«-drehend bedeuten) die Formeln:

zu ertheilen sind. Demnach sollte es drei Hydrobenzoïne geben, eins inactiv, wie die Mesoweinsäure, zwei andere, rechts- und linksdrehend, aber im Uebrigen einander ähnlich, wie die beiden inactiven Weinsäuren. Es wird nun jetzt meist angenommen, dass das eine der beiden Hydrobenzoïne eine Mischung (oder, wie Manche glauben, eine lockere Verbindung) der r und der l Modification sei, also gewissermaassen

der Traubensäure entspreche. Diese Annahme ist es, welche mir bei vielen krystallisirten Körpern bedenklich erscheint. Bei Flüssigkeiten, die unter solchen Umständen denselben Siedepunkt haben könnten, erscheint die Annahme ohne Weiteres zulässig. Dass aber zwei feste Körper, mit wohlcharakterisirter Krystallform und alle Mittel zu einer Trennung bietend, in einem Gemische durch absolut gar keine Anzeichen sich andeuten sollten, will mir nicht in den Sinn. Noch bedenklicher ist es, ohne Weiteres Polymerie des einen der beiden Hydrobenzoïne anzunehmen, dasselbe also der Traubensäure an die Seite zu stellen. Diese Annahme führt, wenn willkürlich und ohne Begründung gemacht, leicht auf einen abschüssigen Weg. Nach meiner Meinung darf Polymerie nur da angenommen werden, wo sie sich durch irgend welche Methode beweisen lässt; wie z. B. bei der Traubensäure, die sich in zwei Bestandtheile zerlegen und aus diesen wieder aufbauen lässt. Wollte man sie überall annehmen, wo es aus theoretischen Gründen bequem erscheint, so würde jede Möglichkeit einer objectiven Structurspeculation aufhören. Ein Gegner der Kekulé'schen Benzoltheorie z. B. hätte sich der Nothwendigkeit, die Isomerien durch Structurformeln zu erklären, mit demselben Rechte durch die Annahme entziehen können, dass z. B. die isomeren Brombenzoësäuren oder Nitrotoluole Polymere seien.

Es giebt in der organischen Chemie thatsächlich nur einen einzigen Fall, in welchem in Wahrheit bei derartigen Isomerien das Beobachtete vollständig im Einklange steht mit dem, was die Theorie voraussetzt, das ist der Fall der Weinsäuren, zugleich das älteste in Betracht gezogene Beispiel. Da haben wir nicht weniger als 4 Isomere, und damit wirklich das, was man erwarten kann und muss.

Es giebt eine inactive Weinsäure:

$$\begin{matrix} r \\ | \\ | \\ l \end{matrix}\ ,\ 2\ \text{active}\ \begin{matrix} r \\ | \\ r \end{matrix}\ \text{und}\ \begin{matrix} l \\ | \\ l \end{matrix}$$

und endlich die Traubensäure, nachweislich eine lockere Vereinigung von

$$\begin{matrix} r \\ | \\ r \end{matrix}\ \text{und}\ \begin{matrix} l \\ | \\ l \end{matrix}\ .$$

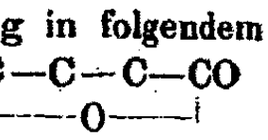
Ehe Aehnliches nicht auch bei anderen Isomeren mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen constatirt ist, bleibt eine Lücke, welche wir nicht verhüllen wollen. Vielmehr wollen wir sie recht deutlich aussprechen, hoffend, dass dieselbe bald durch Experimentalarbeiten ausgefüllt werde. Treffliche Versuche in dieser Hinsicht sind von C. A. Bischoff unternommen worden. Mögen dieselben von reichem Erfolge gekrönt werden. —

Ich habe hier einige Betrachtungen angestellt, deren Grundlage schon von Anfang an in der van t' Hoff'schen Abhandlung enthalten

gewesen sind; ich möchte nun eine sehr wichtige Erweiterung besprechen, welche von Baeyer herrührt, und durch welche dieser Forscher die organische Chemie in grundlegender Weise gefördert hat. Baeyer hat eine Idee von unermesslicher Tragweite zum ersten Mal ausgesprochen, welche scheinbar so einfach und naheliegend war, dass wohl die meisten seiner Leser sich verwundert die Frage vorgelegt haben, wie es möglich war, dass dieser Gedanke nicht schon längst erfasst sei, da doch die van't Hoff'sche Theorie bereits ein Jahrzehnt lang der Wissenschaft angehörte. Ich meine die Zurückführung der Ringschliessung auf ihre stereochemischen Ursachen.

Durch die von Baeyer vorgetragene Theorie ist zum ersten Male die Möglichkeit gegeben worden, über die wirkliche körperliche Gestalt des Benzol-Moleküls, der Lactone und zahlreicher anderer geschlossener Moleküle ernsthaft zu speculiren. Früher lag es nahe, das Benzol-Molekül wegen seiner Beständigkeit als die einfachste, symmetrische körperliche Figur, die durch 6 Punkte bestimmt ist, also als ein reguläres Octaëder, anzusehen. Baeyer's Speculationen liessen zum ersten Male erkennen, dass man es wahrscheinlich nicht mit einem solchen, sondern mit einem System von 6 Atomen in einer Ebene zu thun habe.

Lactonbildung tritt bekanntlich mit grösster Leichtigkeit da ein, wo 4 Kohlenstoffatome und 2 Sauerstoffatome so gestellt sind, dass sie eine Anhydridbildung in folgendem Sinne eingehen können:



Hier entsteht also ein Ring von 5 Atomen. Ein solcher liegt im Bernsteinsäure-Anhydrid, Phtalsäure-Anhydrid und den Anhydriden aller derjenigen Säuren vor, welche durch die Leichtigkeit der Wasserabspaltung ausgezeichnet sind.

Ebenso zeigt die grosse Beständigkeit und besondere Leichtigkeit der Entstehung von sauerstofffreien Ringen C_5 und C_6, dass in der Natur ein Bestreben besteht, gerade bei Anwesenheit dieser Zahl von Atomen den Schluss einer Kette zu bewirken.

Die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung erkannte Baeyer in dem Umstande, dass der Winkel des regulären Fünfecks sehr nahe zusammenfällt mit dem, welchen die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms mit einander bilden. Wenn ich Ihnen hier 5 Kohlenstoffmodelle zusammenfüge, so erkennen Sie, dass sich die geschlossene Kette von selbst bildet; indem ich die Richtung der Valenzen als Richtschnur nehme, schliesst sich in der That der Ring ohne eine erhebliche Ablenkung der Valenzen.

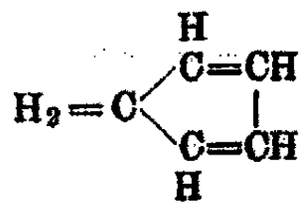
Dies führt ohne weiteres zu dem Gedanken, dass in den ringförmigen Molekülen möglicherweise nicht körperliche, sondern plane

Ringbildungen vorliegen, dass also z. B. bei dem Pentamethylen die 5 Atome vielleicht wirklich in einer Ebene liegen.

Dieser Gedanke erwies sich als ausserordentlich fruchtbar und entwickelungsfähig. Er wirkte und wirkt noch heut als mächtiger Impuls zu einer grossen Anzahl weiterer Untersuchungen.

Ich möchte hier eine sich aufdrängende Frage kurz discutiren. Wie kommt es, dass das Benzol, jene so ungemein beständige und so enorm verbreitete Substanz, grade aus 6, nicht aber aus 5 Kohlenstoffatomen besteht, während man doch in Rücksicht auf die Winkelverhältnisse, gerade bei einem fünfgliedrigen Ringe besondere Beständigkeit erwarten sollte?

Das Benzol ist ein Körper, der, wenn ich mich so ausdrücken darf, durch eine unüberwindliche Neigung, sich zu erhalten, ausgezeichnet ist. In den Pflanzen, Thieren, in den Steinkohlen u. s. w. sehen wir bei allen Temperaturen Benzolderivate entstehen; es besteht also in der Natur eine besondere Neigung, grade das Benzol mit 6 Kohlenstoffatomen zu bilden und zu erhalten. Man könnte aber versucht sein, anzunehmen, dass ein Körper von 5 Kohlenstoffatomen diese hervorstechende Eigenschaft haben müsste. Allein bei näherer Erwägung erscheint dies wenig wahrscheinlich. Zunächst ist auch bei Ringschliessung von 6 Kohlenstoffatomen die Ablenkung von der normalen Richtung der Valenzen noch eine sehr geringe, wenn auch ein wenig grösser als beim Fünfeck. Hierzu kommt noch das Folgende: Es leuchtet ein, dass nur besonders symmetrisch constituirte Substanzen durch einen besonderen Grad von Beständigkeit ausgezeichnet sein werden. Es ist wie beim Kampf um's Dasein in der organischen Welt: diejenigen Moleküle werden sich am besten erhalten und uns daher als die beständigsten erscheinen, welche am wenigsten Angriffspunkte für die Zerstörung bieten; denn die Tendenz »zu stande zu kommen« kann nirgends angenommen werden, in Wahrheit kann es sich nur um eine Tendenz, »sich zu erhalten«, handeln. Das Benzolmolekül ist nun vollständig symmetrisch gebaut; Sie würden aber vergeblich versuchen, ein Kohlenwasserstoffmolekül zu construiren, welches dem Benzol ähnlich zusammengesetzt wäre, nur aus 5 Atomen bestände und dabei symmetrisch wäre. Dasselbe würde vielmehr die Formel haben:



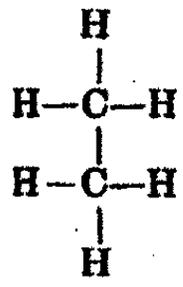
Dieses Molekül ist aber nicht symmetrisch, sondern besteht aus 4 CH-Gruppen und einer CH_2-Gruppe; ferner ist die Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen eine ganz unregelmässige. Sie sehen also:

ein solcher Kohlenwasserstoff mit 5 Kohlenstoffatomen wäre eben in keiner Weise das, was man »ein Benzol« nennen könnte. — —

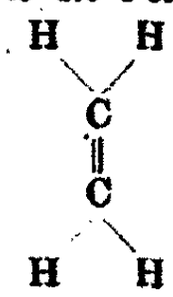
Bei Anlass der erwähnten grundlegenden Publication hat Baeyer noch einen anderen Gedanken ausgesprochen, dessen Grundlage mir nicht in gleichem Maasse überzeugend erscheint: dass nämlich bei mehrfacher Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen Spannungen[1]) entstehen, veranlasst durch die Ablenkung der Valenzen aus ihrer natürlichen Richtung.

Wenn ich Baeyer's bezügliche Darstellung recht verstanden habe, so nimmt er an, dass bei einfacher Bindung ein Grund zu einer Spannung nicht vorhanden sei, wohl aber bei doppelter und dreifacher, da dann eine oder zwei Valenzen der betheiligten Kohlenstoffatome aus der normalen Richtung, die durch das (tetraëdrisch gedachte) Symbol

bezeichnet werden möge, abgelenkt und in die gleiche Richtung gezwängt werden würden, wie es die Formeln ausdrücken:



(Aethan; keine Spannung.)



(Aethylen; Spannung.)

(Acetylen; starke Spannung.)

Diesen Gedanken möchte ich nicht ohne Weiteres adoptiren. Die tetraëdrische Darstellung des Kohlenstoffatoms gestattet ja grade die doppelte und dreifache Bindung in ungezwungenster Weise ohne die Annahme einer Ablenkung auszudrücken, wie Sie dies an den Modellen des Aethylens und Acetylens, welche ich Ihnen vorlege, erkennen. Stellt man sich das Kohlenstoffatom als eine Kugel vor, umgeben von einer Aetherhülle, in welcher die vier Valenzen, gleich wie vier kleine Magnetstäbchen, symmetrisch, also in den Ecken eines regulären Tetraëders, vertheilt sind, so können, da die Aetherhüllen durchdringlich sind, zwei Atome mit je zwei oder je drei Valenzen sich an einanderlagern (wie es im Aethylen und Acetylen der Fall ist), ohne dass irgend welche Ablenkung aus der normalen Lage entsteht. Für eine Spannung wäre dann ein Grund nicht ohne Weiteres einzusehen. Und in der That lässt sich gegen die Annahme

---

[1]) Eine Theorie der Spannungen ist in dem eben erschienenen Heft 4 dieser Berichte XXIII, p. 477, auch von Naumann discutirt worden.

einer solchen auch vom Standpunkte der Erfahrung Manches einwenden: grade das Acetylen ist derjenige Kohlenwasserstoff, welcher im elektrischen Lichtbogen aus weissglühender Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre sich bildet. Das deutet, wie mir scheint, auf eine besonders grosse Beständigkeit, welche beim Vorhandensein starker Spannungen nicht von vornherein wahrscheinlich wäre. Mir scheint, dass gerade der wichtige Gedanke van 't Hoff's — die Aufhebung der freien Rotation durch doppelte Bindung — von welchem ich später sprechen werde, mit der Baeyer'schen Hypothese nicht ohne eine gewisse Schwierigkeit in Einklang gebracht werden kann.

Baeyer ist zu der erwähnten Spannungstheorie geführt worden durch seine Untersuchung über die Polyacetylenverbindungen. Mit jener experimentellen Meisterschaft, die wir seit Jahrzehnten an ihm bewundern, hat er Substanzen unserm Auge enthüllt, deren Existenzfähigkeit Erstaunen erregen muss und welche so unbeständig sind, dass nur das äusserste Maass an Sorgfalt und Beobachtungsgabe dieselben überhaupt auffinden konnte.

Ich erinnere Sie an die Polyacetylencarbonsäuren, die fast nur aus Kohlenstoff und Kohlensäure bestehen; vor Allem an die Säure:

$$COOH-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-COOH.$$

Diese Substanzen sind im höchsten Grade explosiv, und sie verkohlen schon, wenn ein Lichtstrahl sie trifft. Ich erinnere ferner an das von Baeyer dargestellte Diacetylen von der Formel:

$$CH\equiv C-C\equiv CH,$$

welches nach einiger Zeit von selbst zerfällt; seine Metallverbindungen sind so zersetzlich, dass, wenn man sie feucht zwischen den Fingern zerreibt, sie mit Knall explodiren. Das sind Dinge, wohl geeignet, Demjenigen, welcher sie zuerst beobachtete, die Ansicht nahe zu legen, dass in den Molekülen so constituirter Verbindungen starke Spannungen herrschen. Es leuchtet aber nicht ohne Weiteres ein, dass die Spannung grade durch die dreifache Bindung hervorgerufen sein müsse. Denn jene Substanzen sind von einer so absonderlichen Zusammensetzung, unterscheiden sich auch im übrigen in ihrer Constitution so sehr von allen sonst bekannten Körpern, dass man wohl noch nach andern Ursachen für ihr eigenartiges Verhalten zu suchen berechtigt ist. Und dies um so mehr, als ein Blick auf das Modell uns lehrt, dass auch in diesen Säuren die Kohlenstoffatome ohne jede Ablenkung der Valenzen aus ihrer normalen Lage verbunden sein *können*, ja, *nach allen Analogien*, höchst wahrscheinlich verbunden sind. Allein hier können gewisse andere Ursachen der Explosivität wirken. Das oxalsaure Silber ist ein heftig explodirender Körper; das malonsaure Silber, obwohl ebenfalls unter Umständen verpuffend, ist doch weniger explosiv als das Oxalat; das bernsteinsaure Silber

endlich zeigt keine Neigung zur Verpuffung mehr. Und doch ist im oxalsauren Silber keine von den Bedingungen erfüllt, welche nach Baeyer's Hypothese die Explosivität der Acetylenderivate veranlasst. Ich glaube, dass diese ihre Ursache auch darin haben kann, dass Substanzen vorliegen, welche durch ihre Zusammensetzung befähigt sind, mit besonderer Leichtigkeit in stabilere Moleküle zu zerfallen. Das oxalsaure Silber ist nach seiner empirischen Zusammensetzung = Kohlensäure plus Silber, und wir können uns daher nicht wundern, dass es sehr leicht in diese Bestandtheile zerfällt. Denn die Kohlensäure ist eine der beständigsten Substanzen, welche selbst bei 1700° nur spurenweise zersetzt wird, sie übertrifft in dieser Hinsicht alle andern Gase mit Ausnahme des Chlorwasserstoffs und des Schwefligsäureanhydrids. So können wir auch annehmen, dass die Explosivität der sehr kohlenstoffreichen Substanzen Baeyer's, welche ihrer Zusammensetzung nach nahezu als Kohlenstoff plus Kohlensäure angesehen werden können, auf ähnlichen Ursachen beruht wie die des oxalsauren Silbers. — —

Ich komme nunmehr zu der bedeutungsvollen Erweiterung, welche der van 't Hoff'schen Theorie im Jahre 1886 durch Wislicenus gegeben wurde.

In Ihrer aller Erinnerungen sind die Darlegungen dieses Forschers, welche durch die Klarheit und Eindringlichkeit, mit der die van't Hoff'sche Idee erläutert wurde, sowie durch wichtige Ausdehnungen derselben eine neue Phase der stereochemischen Forschung eröffnet haben.

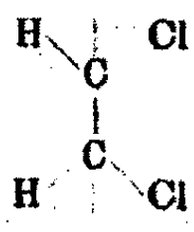
Vor allem hat Wislicenus sich das Verdienst erworben, zwei Sätze van't Hoff's, welche fast unbeachtet geblieben und nahezu vergessen waren, in ihrer wahren Bedeutung erkannt zu haben: erstens, dass zwei einfach gebundene Kohlenstoffatome frei um eine Axe rotiren, welche in der Richtung der verbindenden Valenz liegt; zweitens, dass diese Rotation durch doppelte und dreifache Bindung aufgehoben werden muss. Das Letztere ist eine unmittelbare Folge der räumlichen Vorstellungsweise und wird ohne weiteres klar, wenn Sie einen Blick auf das Modell werfen, welches ich Ihnen vorlege.

Diesen Hypothesen van't Hoff's fügte Wislicenus noch 2 wichtige Sätze hinzu: zunächst sprach er aus, dass die specifischen Affinitäten der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Elementaratome auf diese letzteren orientirend wirken und daher benutzt werden können, um die räumliche Stellung der Substituenten mit Wahrscheinlichkeit voraus zu sagen.

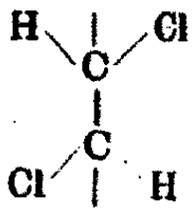
Denken wir uns zwei Kohlenstoffatome durch eine Valenz aneinander gebunden, so ist die Entfernung der mit dem Kohlenstoffver-

bundenen Atome abhängig von der in dem gegebenen Augenblicke herrschenden stereochemischen Configuration.

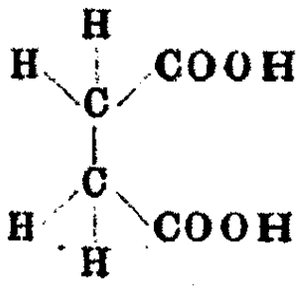
Ich bringe in dem Modell an dem oberen Kohlenstoffatom ein Wasserstoff- (weiss) und ein Chloratom (grün) an, ebenso an dem unteren; auf die mit den anderen Valenzen verbundenen Atome kommt es für diese Betrachtung nicht an. Es wird nun gewiss eine Neigung vorhanden sein, von den verschiedenen möglichen Stellungen eine aufzusuchen. In dem Modell, welches ich hier zusammengestellt habe, und welches durch die Formel:



ausgedrückt werden kann, steht Wasserstoff über Wasserstoff und Chlor über Chlor; man kann annehmen, dass diese Configuration eine unbeständige ist, denn der Wasserstoff übt eine Anziehung auf das Chlor aus, und das ganze Molekül wird stabiler sein, wenn sich Wasserstoff in der Nähe von Chlor befindet:

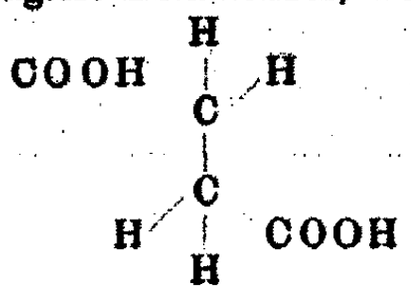


Dieser Gedanke führt unmittelbar dazu, in den Molekülen »begünstigte« und »weniger begünstigte« Configurationen anzunehmen; die letzteren werden entweder überhaupt nicht beständig sein, oder Neigung zeigen, in die begünstigtere Form überzugehen. Nehmen wir als Beispiel die Bernsteinsäure; sie ist nur in einer Form bekannt und gewiss auch nur in einer solchen möglich. Wenn nun, nach der Rotationstheorie, die beiden, die Carboxylgruppen tragenden Kohlenstoffatome in dauernder Drehung begriffen sind, so wird man von verschiedenen Phasen der Configuration des Moleküls sprechen dürfen. Von diesen ist nun offenbar diejenige, welche durch die Formel:

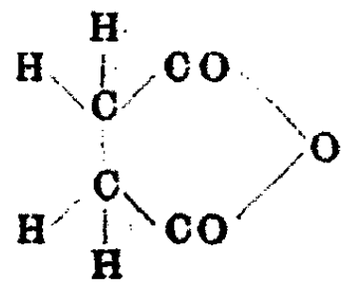


ausgedrückt wird, die am wenigsten begünstigte, denn hier sind beide, einander nicht anziehende Carboxylgruppen in grösster Nähe. Durch

die Anziehung, welche Wasserstoff auf Carboxyl ausübt, wird sich vorwiegend die begünstigtere Form bilden, welche dem Schema:



entspricht. Wenn die Atome, unter dem Einflusse der Wärmebewegung, ihre Rotation um die gemeinsame Valenz als Axe ausführen, so werden sie doch am häufigsten in der Lage der zweiten Configuration sich finden. Aber auch in der ersten, weniger begünstigten Lage können sie dauernd fest gehalten werden, wenn die Drehung durch Ringschliessung aufgehoben ist. Dies ist der Fall, wenn die Bernsteinsäure in ihr Anhydrid übergeht. Bei diesem müssen die Reste der Carboxylgruppen in der ungünstigsten Configuration verharren, weil sie durch das vorhandene Sauerstoffatom in derselben festgehalten werden; das Bernsteinsäureanhydrid hat daher die Form:

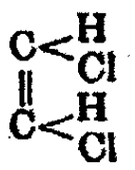


Von Wichtigkeit ist noch ein weiterer Gedanke, welchen Wislicenus zuerst ausgesprochen hat. Er wies darauf hin, dass man, wenn dreifache Bindung in zweifache übergeht, die Configuration der entstehenden Additionsproducte a priori angeben kann.

Ein Beispiel dieser Art ist die Verbindung des Acetylens mit dem Jod oder dem Chlor.

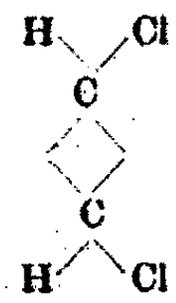
Lassen wir auf das Acetylen

Chlor einwirken, so wird ein Theil der überschüssigen Bindung aufgelöst, und wir bekommen:



Hier lässt sich voraussagen, an welcher Stelle die beiden Chloratome sich anlagern werden. Sie müssen sich in der sogenannten

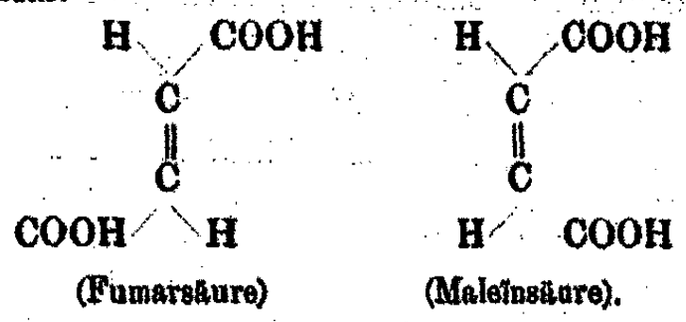
unbegünstigten Configuration befinden. Auch dies lässt sich durch einen Blick auf das Modell des Acetylens erkennen. Sollen hier 2 Chloratome angelagert werden, so muss eine Oeffnung des Moleküls stattfinden. Da nun ohne Frage die hinzutretenden Chloratome an die bei der Oeffnung freiwerdenden Valenzen sich lagern, so folgt, dass das entstehende Chlorid die Configuration besitzt, welche Sie im Modell sehen, entsprechend der Formel:



Hier ist, wie im Bernsteinsäureanhydrid, die unbegünstigte Stellung diejenige, welche wenigstens auf directem Wege allein gebildet werden kann.

Das Aethylendichlorid leitet uns hinüber zu einer eingehenderen Betrachtung derjenigen Moleküle, welche doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten. Ein mit Vorliebe behandeltes, schon von van't Hoff in seiner ersten Publication in überraschender Klarheit beleuchtetes Beispiel bietet die merkwürdige, so vielfach untersuchte Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure. Gerade in dem Capitel von der Isomerie, welche durch doppelte Bindung veranlasst wird, ist die Theorie von van't Hoff und Wislicenus heftig bekämpft worden. Die stereochemische Theorie hat einen leidenschaftlichen Gegner in Professor A. Michael, welcher das grosse Verdienst hat, als einer der Ersten die isomeren Derivate der Zimmtsäure, die man früher unrichtig gedeutet hatte, als nicht structurisomer erkannt zu haben. Aber jeden Versuch einer stereochemischen Erklärungsweise der beobachteten Erscheinungen lehnt Michael ab, ohne dass er bisher für diese Isomerien (er bezeichnet sie als »Alloïsomerien«) eine andere Erklärungsweise gegeben hat. Im Gegensatz zu Michael bekennt sich Anschütz, welcher ebenfalls sehr eifrig die stereochemische Auffassung jener Isomerien bekämpft, neuerdings als Anhänger der van't Hoff'schen Lehre, welche jedoch nach seiner Ansicht auf das Fumar-Maleïnsäureproblem keine Anwendung finden soll. Michael wie Anschütz haben gegen Wislicenus Einwendungen erhoben, unter welchen eine in der That mit Grund als Bedenken gegen die Hypothese aufgeführt werden kann; zwar erschüttert sie dieselbe nicht, wohl aber regt sie zu neuen Versuchen an, um die Bedenken zu beseitigen.

Die Fumar- und Maleïnsäure drücken wir nach van 't Hoff aus durch die Formeln:

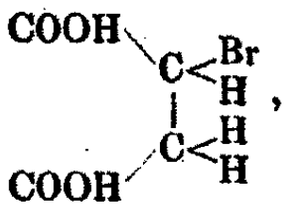


(Fumarsäure) (Maleïnsäure).

Die zweite Formel schreiben wir der Maleïnsäure zu, erstens weil sie die weniger beständige ist, zweitens, weil sie allein ein Anhydrid bildet, dessen Configuration, wie bei der Bernsteinsäure erläutert wurde, die unbegünstigtere sein muss.

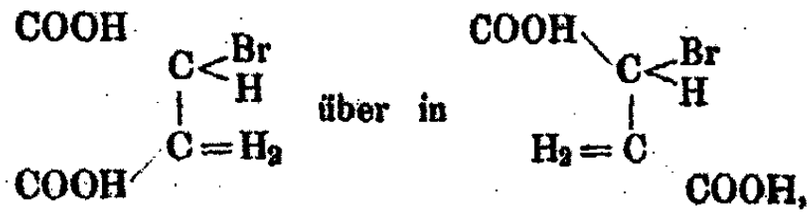
Diese Ansicht hat zunächst wenig Widerspruch gefunden, allein derselbe wurde erhoben, als Wislicenus versuchte, die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure durch seine Hypothese zu erklären.

Uebergiesst man Maleïnsäure bei 0° mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so krystallisirt nach einiger Zeit Fumarsäure aus. Dies erklärt Wislicenus auf folgende Weise: Zunächst wird eine Doppelbindung der Maleïnsäure aufgelöst, und es lagert sich Wasserstoff und Brom an; wir bekommen Brombernsteinsäure,



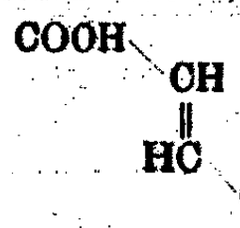
Sobald aber diese entstanden ist, haben wir zwischen den beiden Kohlenstoffatomen einfache Bindung, welche Rotation gestattet. Sofort macht sich die specifische Affinität der Atome bemerkbar. In der hier gezeichneten unbegünstigten Lage, in welcher beide Carboxyle auf derselben Seite zu verharren gezwungen waren, hält sich das Molekül der Brombernsteinsäure nicht, sondern es findet Drehung um die Axe statt, in Folge deren Carboxyl und Wasserstoff sich einander möglichst nähern.

Es geht also durch Drehung:



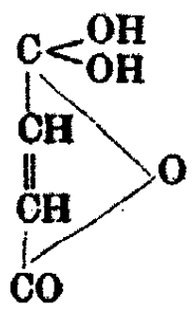
wenigstens wird diese Phase der Configuration die am häufigsten vorkommende sein. Sogleich, nachdem diese Drehung stattgefunden, ver-

liert die Monobrombernsteinsäure Wasserstoff und Brom, und es resultirt in normaler Weise Fumarsäure,



Diese Erklärung hat viel Verlockendes, aber einen Einwand, welcher von **Michael** und **Anschütz** besonders betont worden ist, wird man doch nicht unterdrücken können: dass nämlich die Monohalogenbernsteinsäuren in Wahrheit höchst beständig sind, und dass sie thatsächlich unter den Bedingungen des beschriebenen Versuchs keinen Halogenwasserstoff verlieren. Man kann sie mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte oder in der Hitze behandeln, sie bleibt unverändert und verwandelt sich keineswegs in Fumarsäure.

Meines Wissens hat auch **Wislicenus** diesen Einwand nicht in völlig befriedigender Weise beseitigen können, und es bedarf noch weiterer Untersuchungen, um hier Klarheit zu gewinnen. Alle anderen Versuche, die Isomerie der Maleïnsäure und Fumarsäure zu erklären, sind nämlich so wenig wahrscheinlich, dass sie nur das Vertrauen zu der **van't Hoff-Wislicenus**'schen Erklärungsweise zu befestigen geeignet sind. **Anschütz** nimmt an, dass nur die Fumarsäure eine Dicarbonsäure sei, während er der Maleïnsäure die Formel:



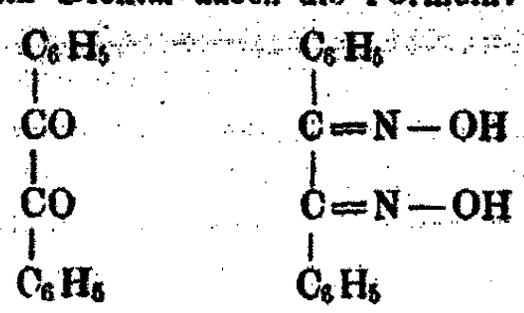
zuschreibt. Aber abgesehen von Allem, was sonst gegen diese Auffassung vorzubringen wäre, giebt sie uns keinerlei Erklärung dafür, wieso gerade nur bei den Säuren mit **doppelter** Bindung diese Art der Isomerie auftritt, und wieso die beiden Isomeren mit Wasserstoff dieselbe Bernsteinsäure liefern, was gerade durch **van't Hoff**'s Theorie in so überraschender Weise erklärt wird. Wer die **Anschütz**'sche Formel annimmt, wird keinen Grund haben, nicht auch 2 isomere Bernsteinsäuren von analoger Structur anzunehmen, während es thatsächlich nur **eine** Bernsteinsäure giebt. — Eine andere Hypothese, vor vielen Jahren zuerst von **Kekulé** ausgesprochen, schreibt der Fumarsäure die Formel $COOH-CH=CH-COOH$ zu, nimmt aber in der Maleïnsäure 2 ungesättigte Kohlenstoffvalenzen an, wie es die Formel $COOH-CH_2-\overset{II}{C}-COOH$ ausdrückt. Diese Hypothese ist

später besonders eifrig von Fittig vertheidigt worden. Einen experimentellen Beweis dafür schien eine Arbeit von Beilstein erbracht zu haben, nach welcher man in der That annehmen konnte, dass in dem Dibromadditionsproducte der Maleïnsäure die beiden Bromatome mit demselben Kohlenstoffatome verbunden seien, dass also das Maleïnsäuredibromid die Formel habe: $COOH-CH_2-CBr_2-COOH$. Allein eine eingehende Untersuchung führte Dr. Demuth und mich zu dem Ergebnisse, dass die Beilstein'sche Angabe auf einem Irrthum beruhe. Wir fanden nur neue starke Gründe dafür, dass in den beiden Dibromiden der Fumar- und der Maleïnsäure dieselbe Vertheilung der Bromatome anzunehmen sei.

Zur Zeit, als Wislicenus sich mit der Ausarbeitung seiner ersten grossen stereochemischen Abhandlung beschäftigte, war auch ich dazu geführt worden, mich mit ähnlichen Fragen experimentell zu befassen. Ich hatte mir zunächst die Aufgabe gestellt, die Frage nach der Structur der Fumar- und Maleïnsäure neu zu behandeln, und Demuth und ich hatten deswegen die soeben erwähnten Untersuchungen begonnen. Wie schon gesagt, konnte ich den einzigen, in entschiedener Weise für die »Lückenformel« der Maleïnsäure sprechenden Grund experimentell beseitigen, da die Angabe, das Bromadditionsproduct der Maleïnsäure gebe mit Silberoxyd Brenztraubensäure, sich als völlig irrthümlich erwies. Aber nicht minder wichtig für mich erschienen Versuche über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Bromadditionsproducte. Nach meinen, beim Dibromnitroäthan, dem Dichloraceton u. s. w. gewonnenen Erfahrungen musste ich von 2 Säuren der Formel: $COOH-CHBr-CHBr-COOH$ und $COOH-CH_2-CBr_2-COOH$ ein verschiedenes Verhalten gegen Hydroxylamin erwarten. Die erstere sollte gar nicht damit reagiren, die zweite dagegen unter passenden Bedingungen in Oximidobernsteinsäure übergeführt werden. Thatsächlich verhalten sich beide ganz indifferent. Irgend ein Unterschied in der Festigkeit der Bindung der Bromatome konnte auch auf andere Weise durchaus nicht erkannt werden. Ich habe damals diese Versuche nicht weiter geführt, weil ich von Hrn. Wislicenus erfuhr, dass er zu jener Zeit mit seiner, bald so berühmt gewordenen Arbeit beschäftigt sei, und ich habe mich anderen stereochemischen Fragen zugewandt, die mir schon vor Jahren viel Kopfzerbrechen verursacht hatten.

Im Laufe von Untersuchungen über die Benziloxime, welche M. Wittenberg, Heinrich Goldschmidt und ich vor Jahren gemeinsam in Zürich ausführten, und welche Goldschmidt dann allein weiter fortsetzte, machte derselbe die Beobachtung, dass das Benzil, wenn man es mit Hydroxylamin behandelt, nicht ein einziges Dioxim erzeugt, sondern zwei isomere.

Benzil und sein Dioxim haben die Formeln:



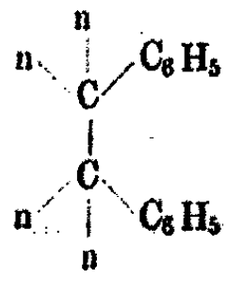
Da in dem Benzildioxim weder ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, noch eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen enthalten ist, so war durch die herrschenden Theorien eine Erklärung für diese Isomerie nicht gegeben. Versuche, dieselben aufzuklären, habe ich erst mehrere Jahre später unternommen. Denn in jene Zeit fiel zunächst die Auffindung des Thiophens, welches meine ganze Arbeitskraft einige Jahre in Anspruch nahm, ferner meine Uebersiedelung von Zürich nach Göttingen und zahlreiche damit zusammenhängende Arbeiten.

Als ich später mich wieder mit stereochemischen Fragen beschäftigte, wandte ich mich wieder den Benziloximen zu und stellte mir zunächst die Aufgabe, beide Körper auf ihre Structur zu prüfen.

Allerdings lag es nach ihrer Entstehungsweise nahe, beiden die gleiche Structur zuzuschreiben. Allein dies musste erst in entscheidender Art bewiesen werden, und diesen Beweis zu erbringen war keine leichte Aufgabe, wenn man bedenkt, dass es für eine Combination der Gruppe $C_6H_5-C-C-C_6H_5$ mit den Atomen $N_2H_2O_2$ (ganz abgesehen von fünfwerthigem Stickstoff) nicht weniger als 66 Combinationen giebt.

Ich habe diese Versuche in Gemeinschaft mit meinem jungen Collegen und Mitarbeiter Dr. Auwers unternommen, ohne dessen grosse Geschicklichkeit, Umsicht und unermüdliche Ausdauer es mir nicht möglich gewesen wäre, dieselben durchzuführen. Es gewährt mir Freude, ihm hier meinen lebhaften Dank aussprechen zu können. —

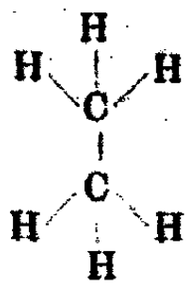
Im Folgenden möge der bequemeren Darstellung halber an Stelle der zweiwerthigen Gruppe $=NOH$ das Zeichen n n gesetzt werden. Alsdann wird das Benzildioxim durch das Schema:



ausgedrückt. Das ist ein rotationsfähiges System, und man muss nach der van't Hoff'schen Theorie annehmen, dass es nur in einer Form — vorwiegend in der begünstigten Configuration — besteht.

Lassen Sie mich hier zurückgreifen auf die Grundlagen der van 't Hoff'schen Theorie und zunächst die Gründe entwickeln, welche die mehrfach erwähnte Hypothese der Rotation so sehr wahrscheinlich gemacht haben.

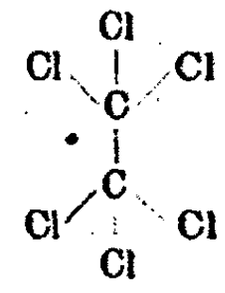
Nehmen wir den einfachsten Fall, in welchem zwei Kohlenstoffatome einfach mit einander verbunden sind, z. B. den des Aethans:



und fragen wir uns: in wieviel isomeren Formen kann dieser Körper möglicherweise auftreten? — Besser ist es, eine solche Betrachtung an dem Chloräthan, CCl_3-CCl_3, anzustellen, weil — wenn es auch viele isomere Aethane von gleicher Structur, aber verschiedener Configuration gäbe — wir dies voraussichtlich niemals bemerken würden. Wir vermöchten dieselben nicht zu unterscheiden, weil es Gase sind, weil sie dieselbe Dampfdichte und gewiss auch denselben Siedepunkt hätten. Aber beim Chloräthan — einem krystallisirten Körper — würden wir die Isomerien vielleicht durch Verschiedenheit der Eigenschaften constatiren können.

Werfen wir nun die Frage auf: »Wie viele Perchloräthane kann es geben?« so ist zunächst zu erwägen, dass hier zwei Annahmen möglich sind: entweder, dass die Atome in bestimmten Stellungen festgehalten werden, oder aber, dass sie frei beweglich sind.

Ich befestige an zwei Kohlenstoffmodellen 6 grüne Kugeln, welche Chloratome vorstellen sollen. So erhält man ein Modell:



An der Hand eines solchen könnte man sich vorstellen, dass es unendlich viele Chloräthane gebe. Entweder könnten die am oberen und unteren Kohlenstoffatom befindlichen Chloratome übereinander, an correspondirenden Stellen stehen, so dass, wenn man von oben hineinblickt, sie einander decken — oder aber sie könnten an jeder anderen beliebigen Stelle stehen. Im letzteren Falle resultiren unendlich viele Chloräthane, im ersteren nur eins. Allein es ist kein Grund vorhanden, weshalb sie grade nur über einander stehen sollten.

Zwar wäre diese Stellung eine besonders ausgezeichnete, welche von tausend anderen sich durch Symmetrie unterscheiden würde. Aber es giebt noch eine andere, welche, wenn wir Gleichgewicht und Symmetrie des Systems in Betracht ziehen, in demselben Maasse ausgezeichnet ist: nämlich die, in welcher die oberen Chloratome sich genau in der Mitte zwischen den unteren befinden, wie es Ihnen dieses Modell anschaulich macht. Beide Arten der Bindung können in bequemer Weise durch folgendes Schema ausgedrückt werden, bei welchem Sie sich vorstellen müssen, von oben in das Modell hineinzublicken:

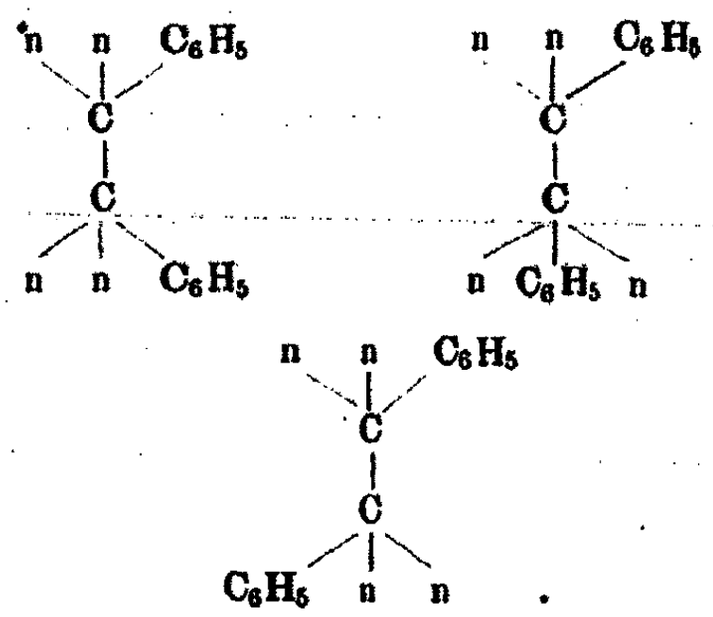
In dieser Skizze sind die Valenzen des einen Kohlenstoffatoms durch ausgezogene, die des anderen durch punktirte Linien angedeutet. Zum mindesten sollte es hiernach, wenn auch nicht unendlich viele, so doch zwei in jeder Hinsicht von einander verschiedene Chloräthane geben. Den Umstand, dass in Wahrheit eine solche Isomerie niemals, weder beim Chloräthan, noch der Bernsteinsäure, noch den zahlreichen analogen Körpern beobachtet wird, erachte ich als wichtigsten Grund für die Ansicht, dass die einfach verbundenen Kohlenstoffatome um die Axe der verbindenden Valenz sich drehen können, dass sie dies in der grossen Mehrzahl der Fälle auch wirklich thun, und dass nur, wenn ganz bestimmte Ursachen sich entgegenstellen, die Rotation aufgehoben ist.

In den Benzildioximen liegt nun ein Fall vor, in welchem schwerwiegende Gründe für die Annahme sprechen, dass hier die freie Drehbarkeit der beiden Kohlenstoffatome eine Beschränkung erfahren habe.

Es giebt nicht nur zwei, sondern, wie Auwers und ich später fanden, sogar drei isomere Benzildioxime, und diese gehen nicht von selbst in einander über, sondern man muss sie dazu veranlassen durch gewisse Eingriffe. Von den drei Dioximen ist eins das beständigste, das β-Dioxim, in welches die anderen beim Erhitzen oder durch umlagernde Agentien übergeführt werden, um in dieser Ruhelage dauernd zu verharren; es ist unmöglich, sie aus dieser wieder in die weniger stabilen Formen zurückzuführen. Das zuerst entdeckte geht in die beständige Modification über durch Erhitzung mit Alkohol oder Benzol auf 170° C. Viel leichter verwandelt sich das dritte, unbeständigste, in die stabile Form. Dies geschieht schon durch kurzes Erwärmen im Trockenschranke auf offenem Uhrglase. Das Verhältniss liegt also nicht so, wie bei den verschiedenen Phasen in der Configuration der

Bernsteinsäure u. s. w., welche fortdauernd von selbst in einander übergehen, sondern alle drei Formen haben eine gewisse, beschränkte Stabilität, welche veranlasst, dass sie nicht von selbst, sondern erst nach gewissen Eingriffen in die beständigste Modification übergehen.

Zur Erklärung dieser Erscheinung habe ich vor 2 Jahren eine Hypothese aufgestellt, die ich aber schon seit längerer Zeit in einem Punkte etwas modificirt habe. Da ich meine jetzige Auffassung bisher nur im mündlichen Verkehr geltend gemacht habe, so möchte ich die Gelegenheit benutzen, dies nun auch öffentlich zu thun. Die Formeln, welche ich früher für die drei Dioxime aufstellte, entsprechen den Figuren:

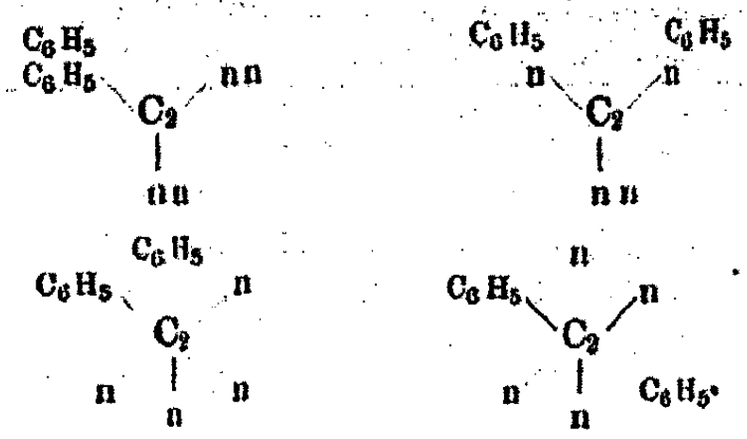


Betrachtet man diese Formeln näher, so erkennt man, dass die erste Verbindung von den beiden anderen in jeder Hinsicht verschieden sein muss; die zweite und dritte aber sollten unter einander geringere Verschiedenheiten zeigen, etwa denen vergleichbar, welche wir an der Rechts- und Linksweinsäure bemerken.

In der ersteren Formel steht Phenyl über Phenyl und Hydroxyl über Hydroxyl. Diese entspricht offenbar der am wenigsten begünstigten Form, welche der Maleïnsäure analog ist. Dieselbe kommt demjenigen Dioxim zu [γ], welches mit viel grösserer Leichtigkeit als die beiden anderen in das Anhydrid übergeht. Die beiden anderen sollten unter einander grössere Aehnlichkeit zeigen. Ich halte es daher für möglich, dass in den beiden Benzildioximen Formen der beiden »ausgezeichneten« Stellungen vorliegen, welche ich vorher durch die Zeichen:

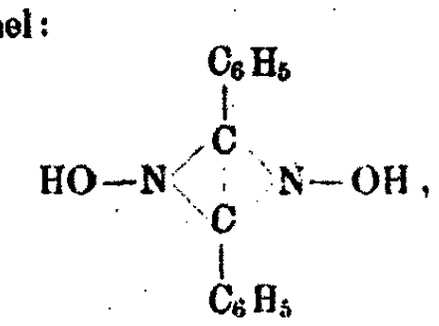
ausdrückte und dass nicht drei, sondern vier Dioxime existenzfähig sind, von denen allerdings eines bisher noch nicht aufgefunden ist. Mehr als vier sind auch bei dieser Auffassung nicht möglich, da man

leicht erkennt, dass von den sechs construirbaren Configurationen je zwei mit einander zusammenfallen. Nach dieser Auffassung würden die vier möglichen Benzildioxime die Formeln erhalten:

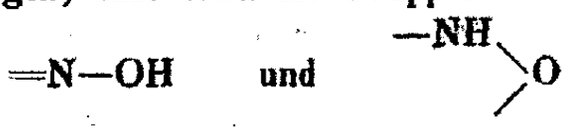


Ich möchte dieser neuen Auffassung nicht in bestimmter Weise den Vorzug vor meiner älteren geben, sondern erachte beide als brauchbare Erklärungen der beobachteten Thatsachen. Die neuere Hypothese bietet den Vorzug, dass sie die hier vorliegenden Isomerien nicht mit der Rechts- und Linksweinsäure in Parallele setzt, sondern eher mit der Stellungsisomerie der Benzolderivate; die erstere wieder hat den Vortheil, dass die drei Benzildioxime, welche sie voraussieht, auch thatsächlich bekannt sind. —

Nach dem Erscheinen der ersten Publication von Auwers und mir sind nicht wenig Angriffe gegen unsere Auffassung der Structurgleichheit der untersuchten Körper erfolgt. Michael legte grossen Werth auf die Formel:



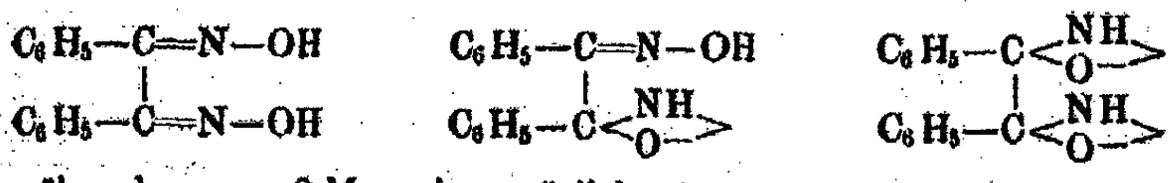
welche schon von uns mit schwerwiegenden Gründen bekämpft und bald darauf durch die Auffindung des zweiten Benzilmonoxims und dessen Ueberführung in ein Dioxim endgültig beseitigt ward. Anschütz wies darauf hin, dass Polymerie vorliegen könne, hat indessen Gründe, welche für eine solche sprechen würden, nicht geltend gemacht, und seine Darlegungen sind bald durch Ostwald [1]) in treffender Weise kritisirt worden. Von anderer Seite wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, dass etwa die Gruppen



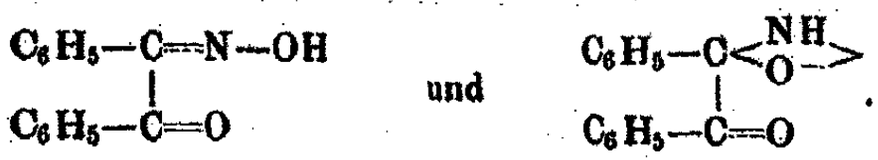
vorhanden seien. Diese Annahme hätte nicht nur Asymmetrie des

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 8, 616.

mit der Oximgruppe verbundenen Kohlenstoffs, folglich auch zahlreichere Isomerien zur Folge, sondern sie legt auch eine anscheinend befriedigende Erklärung nahe für den Umstand, dass wir wohl drei Dioxime, bisher aber nur zwei Monoxime des Benzils aufgefunden haben. Man könnte dem Ausdruck geben durch die folgenden Formeln der drei Dioxime:



während so nur 2 Monoxime möglich wären:



Die Formulirung der Oximgruppe als $-NH\diagdown\!\!\diagup O$, welche, wenigstens für die Oxime im Allgemeinen, schon vor Jahren von Janny und mir experimentell widerlegt worden war, gelangte plötzlich in den Vordergrund des Interesses, als Beckmann seine Untersuchungen über das Isobenzaldoxim veröffentlichte und den Nachweis führte, dass neben dem bekannten Benzaldoxim (I) noch ein zweites bestehe, welchem er die Formel II ertheilte:

(Benzaldoxim) (Isobenzaldoxim).

Diese Untersuchungen — die ersten auf experimenteller Grundlage erhobenen Einwände gegen unsere Annahme gleicher Structur in den Oximen — veranlassten neue Versuche, welche in meinem Laboratorium von Auwers und Dittrich unternommen wurden. Dieselben zeigten mit aller Bestimmtheit und mit denselben Mitteln, durch welche Beckmann die Structurverschiedenheit der Benzaldoxime erwiesen hatte, dass die Oxime des Benzils die Gruppe $=N-OH$, nicht aber $-NH\diagdown\!\!\diagup O$ enthalten.

Seither ist der zähe Widerstand gegen unsere Annahme von der Structurgleichheit der Benziloxime endlich verschwunden. Auch wird ein Jeder, der die Thatsachen objectiv betrachtet, zugeben, dass wohl kaum für irgend eine andere Reihe von Substanzen die Structur durch so zahlreiche Einzelversuche ermittelt worden ist, wie für die Benziloxime. Selbst Goldschmidt — welcher jüngst bei Anlass seiner interessanten Versuche über gewisse Additionsproducte

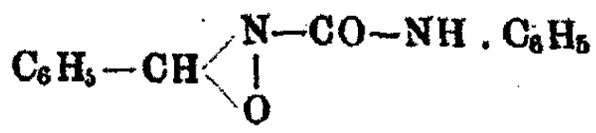
der Oxime sich als Gegner meiner stereochemischen Hypothese bekannte — so wie Hantzsch und Werner, die soeben in einer ebenso reichhaltigen als objectiv gehaltenen Abhandlung meinen Anschauungen eine neue Theorie entgegen setzen — auch sie erkennen die durch unsere Versuche erwiesene Structurgleichheit der Benziloxime als wohlbegründete Thatsache an, welche sie zum Fundamente ihrer Speculationen nehmen. Die Feststellung der Existenz structuridentischer Benziloxime erachte ich denn auch als das wesentlichste Ergebniss meiner Bemühungen auf diesem Gebiete. Ob die von mir aufgestellte Hypothese oder die Theorien Andrer den neuen Erscheinungen auf die Dauer besser gerecht zu werden versprechen, das erscheint von geringem Belang gegenüber dem Nachweis der Existenz einer neuen Klasse von Isomerieerscheinungen, welche durch keine der bis dahin bekannten Theorien voraus gesehen werden konnten.

Und damit, meine Herren, komme ich zu der neuesten Phase, welche durch die erst am heutigen Tage erschienene Abhandlung von Hantzsch und Werner inaugurirt wird. Wenn ich in der Lage bin, über diese Arbeit Ihnen mein Urtheil schon heute darzulegen, so verdanke ich dieses der ausserordentlichen Freundlichkeit des Hrn. Prof. Hantzsch, welcher mir das Manuscript jener Abhandlung schon vor Wochen übersandte, damit ich rechtzeitig und vor dem Drucke davon Kenntniss nehmen könnte; es sei mir gestattet, Demselben auch hier für sein Entgegenkommen den herzlichsten Dank zu sagen.

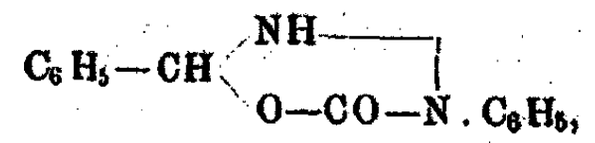
Ich muss, um auf den neuen Gegenstand einzugehen, zurückgreifen auf die Arbeiten Beckmann's über das Benzaldoxim, welche meine volle Bewunderung erregt haben. Jenes zweite Benzaldoxim überhaupt aufzufinden, erforderte ein Maass von Sorgfalt und Beobachtungsgabe, das nur der zu schätzen vermag, welcher mit diesen Körpern selbst gearbeitet hat. Es giebt wohl kaum andere Substanzen, die mit so erstaunlicher Leichtigkeit sich in einander umwandeln, wie die Benzaldoxime. Zuweilen geschah es in meinem Laboratorium, dass ein Präparat von Isobenzaldoxim sich beim Aufbewahren schon nach wenigen Stunden von selbst in das Isomere umwandelte. In der Untersuchung Beckmann's sind alle diese Schwierigkeiten erkannt und überwunden. Der Schluss der Structurverschiedenheit beider Benzaldoxime, welchen er gezogen hat, muss nach meiner Ueberzeugung auch jetzt vollständig aufrecht gehalten werden, und das möchte ich näher begründen, da die gegentheilige Annahme das hauptsächlichste und schwerstwiegende Argument ist, durch welches Hantzsch und Werner ihre Deduction stützen. Beckmann's Structurformeln der beiden Benzaldoxime wurden von Goldschmidt bestritten, welcher die Körper für structurgleich erklärte.

Er ertheilt auch dem β-Benzaldoxim die Formel: $C_6H_5-CH=N-OH$ und begründet das durch sein Verhalten gegen Phenylcyanat. Er findet, dass beide Oxime sich mit diesem Agens verbinden zu isomeren Additionsproducten, und dass diese Additionsproducte sich mit derselben Leichtigkeit, wie die freien Aldoxime, in einander umwandeln. Er folgert hieraus, dass die Additionsproducte, folglich auch die Aldoxime selbst, gleiche Structur haben.

Dieser Argumentation vermag ich in keiner Weise beizupflichten. Das β-Benzaldoxim ist der erste Körper, in welchem die Gruppe $C<\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}>$ angenommen worden ist. Ob derartig constituirte Körper sich mit Phenylcyanat verbinden oder nicht, kann daher von vornherein weder als wahrscheinlich, noch als unwahrscheinlich angenommen werden. Jedenfalls liegt nicht der geringste Grund vor, deren Verbindbarkeit mit diesem Agens zu bezweifeln. Wenn nun die freien Benzaldoxime sich leicht in einander umwandeln, warum sollen es da ihre Additionsproducte nicht thun? Es wäre ja denkbar, dass sie dazu nicht fähig wären, allein die a priori wahrscheinlichere Annahme ist ohne Zweifel das Gegentheil. Die weitere Betrachtung Goldschmidt's, dass das eine der Additionsproducte, da es ein Harnstoff sei, beständiger sein müsse, als das andere, ist mir ebenso wenig verständlich geworden. Erstlich ist ein Harnstoff, der dem Körper:



analog wäre, noch nicht bekannt, und es kann daher darüber, ob derselbe beständig oder nicht beständig sein müsse, a priori nichts ausgesagt oder auch nur vermuthet werden. Zweitens hat Goldschmidt die Structurformeln seiner Additionsproducte in keiner Weise geprüft. Mit genau derselben Berechtigung, wie die Harnstofformel könnte man auch die folgende dem Körper zuschreiben:



und über die grössere oder geringere Beständigkeit einer solchen Verbindung kann ebenso wenig Sicheres vorausgesagt werden. Ich lege diesen Formeln natürlich gar kein Gewicht bei; ich führe sie nur an, um zu zeigen, dass die Goldschmidt'sche Argumentation — so interessant seine Versuche an sich erscheinen — der thätsächlichen Unterlage entbehrt, und dass man aus seinen Beobachtungen mit eben so viel oder so wenig Recht die entgegengesetzten Schlüsse ziehen könnte. Ich füge noch hinzu, dass mir heute Nachmittag, unmittelbar vor meinem Vortrage, durch die Güte unseres Herrn Präsidenten ein Brief des Herrn Beckmann zugestellt worden ist, nach welchem auch in experimenteller Hinsicht

die Dinge complicirter liegen, als Goldschmidt annimmt, da das Phenylcyanat seine umlagernde Wirkung schon auf die Benzaldoxime selbst ausübt, indem es sich mit denselben verbindet. Ich gehe indessen hierauf nicht näher ein, da Beckmann diese kurze Anzeige jedenfalls bald durch Mittheilung seiner Versuche ergänzen wird. Dagegen muss ich auf Grund von neuen Beobachtungen, welche in meinem Laboratorium gemacht worden sind, mich auch von andern Gesichtspunkten dafür erklären, dass im Isobenzaldoxim — mag dasselbe nun der Beckmann'schen Formel oder einer ähnlichen entsprechen[1]) — jedenfalls die Gruppe N—H enthalten ist, während sein Isomeres den Complex =N—OH enthält. Ich bedurfte vor kurzem für gewisse Versuche etwas β-Methylhydroxylamin, $N\begin{cases}OH\\H\\CH_3\end{cases}$, eine Base, welche bisher noch nicht dargestellt worden war. (Man kannte bis jetzt nur die isomere α-Verbindung $N\begin{cases}OCH_3\\H\\H\end{cases}$). Ausgehend von der Ansicht, dass Beckmann's Isobenzaldoxim die Imid-Gruppe NH enthalte, veranlasste ich Herrn M. Dittrich den ebenfalls noch unbekannten Methyläther dieses Körpers zu bereiten und denselben mit Salzsäure zu spalten.

---

[1]) Beckmann's Untersuchungen über die Structur des Isobenzaldoxims sind noch nicht abgeschlossen, und ich glaube in Uebereinstimmung mit ihm zu sein, wenn ich die Frage noch nicht als in allen Einzelheiten erledigt ansehe. Festgestellt erscheint mir die Anwesenheit der NH-Gruppe im Isobenzaldoxim und damit die Structurverschiedenheit der beiden Isomeren. Wie nachher besprochen werden wird, bedingt die Hantzsch-Werner'sche Hypothese die Möglichkeit von isomeren Configurationen bei den Oximen aller unsymmetrischer Monoketone, entsprechend den Formeln:

$$\begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ HO-N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ N-OH; \end{matrix}$$

Isomerien, welche thatsächlich nie beobachtet worden sind. Da nun unsymmetrische Oxime dieser Zusammensetzung Isomerie nur dann zeigen, wenn a (oder b) ein Wasserstoffatom bedeutet, d. h. wenn es sich nicht um Acetoxime, sondern um Aldoxime handelt, so liegt der Gedanke sehr nahe, dass das bewegliche Wasserstoffatom der Aldehyde, welches ja grade in den Ketonen fehlt, die Ursache für die Isomerie der Benzaldoxime ist. Diesem Gedanken verleiht die folgende, schon von Beckmann einmal beiläufig erwähnte Formel des Isobenzaldoxims Ausdruck: $C_6H_5-C\equiv N<^{H}_{OH}$, welche ich hier vermuthungsweise anführen möchte, und welche, wie mir scheint, den Thatsachen, zumal dem äusserst leichten Uebergang in Benzonitril, sehr gut Rechnung tragen würde. Ich gehe indessen auf dieselbe nicht näher ein, da die definitive Ermittlung der Structur des Isobenzaldoxims füglich seinem Entdecker vorbehalten bleibt.

BIBLIOTHÈQUE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

In der That konnte Hr. Dittrich auf diese Weise ohne Schwierigkeiten das gewünschte Präparat in reinem Zustande erhalten und analysiren[1]), während bekanntlich der Aether des α-Benzaldoxims bei der gleichen Behandlung das isomere α-Methylhydroxylamin: $N\begin{matrix}OCH_3\\H\\H\end{matrix}$ liefert.[2]). Wer möchte auf Grund solcher Beobachtungen daran zweifeln, dass die beiden Benzaldoxime Körper von durchaus verschiedener Structur[3]) sind? Und wie völlig verschieden ist dieses Verhalten von demjenigen der Benziloxime, welche bei allen der-

[1]) Salzsaures β-Methylhydroxylamin krystallisirt in langen Spiessen, ist gegen Säuren viel beständiger als die seit lange bekannte α-Verbindung Lossen's und schmilzt bei 85—90° C., während der Schmelzpunkt der α-Verbindung bei 148° C. liegt. Chlor: gefunden 42.33 statt 42.51 pCt.

[2]) Zuweilen liefert auch der rohe α-Methyläther kleine Mengen von β-Methylhydroxylamin, dessen Quantität aber gegen die aus dem β-Aether erhaltene gänzlich zurücktritt. Dies liegt offenbar an der ausserordentlich leichten Umwandlung des α-Aldoxims in die isomere β-Form, welche bewirkt, dass zuweilen den Derivaten des einen kleine Mengen derer des anderen beigemengt sind.

[3]) In einer seither veröffentlichten Abhandlung (diese Berichte XXIII, 253) spricht sich Goldschmidt dahin aus, dass für das Studium derartiger feinerer Isomeriefragen die vielfach benutzte Methode der Darstellung und Spaltung von Alkyläthern unbrauchbar, dagegen die Untersuchung der Addition von Phenylcyanat entscheidend sei. Als Goldschmidt diese These niederschrieb, hat er wohl nicht daran gedacht, dass gerade er vor Kurzem (diese Berichte XXII, 3113) die eminent umlagernde Wirkung, welche schon eine Spur Phenylcyanat bei Abwesenheit von Wasser ausübt, zu beobachten Gelegenheit hatte, und dass er selbst damit nachgewiesen hat, dass das Phenylcyanat keineswegs ein zuverlässigeres Reactiv ist, als die bisher angewandten Hilfsmittel. Die Sachlage ist hier keine andere, wie z. B. in der Benzilsäure-Stilbenreihe und allen den Gruppen, in welchen sehr leicht Umlagerungen eintreten: eine Reaction darf weder als allein entscheidend noch als belanglos angesehen werden. Nur durch sehr viele, möglichst verschiedenartig gestaltete Versuche und durch eine objectiv-kritische Sichtung der Resultate können endlich sichere Schlüsse erlangt werden. — In dem Versuche Goldschmidt's, die Theorie der elektrolytischen Dissociation in diese Debatte hineinzuziehen, vermag ich einen sachlichen Kern nicht zu entdecken. Ich bemerke, dass alles, was Goldschmidt durch Formeln wie:

$$C_6H_5.NH.CS.CH_3 + Na + OH = C_6H_5.N:C(SNa).CH_3 + HOH$$

ausdrückt, sich ganz ebenso verständlich durch die gebräuchliche Schreibweise:

$$C_6H_5.NH.CS.CH_3 + Na—OH = C_6H_5.N:C(SNa).CH_3 + HOH$$

wiedergeben lässt. Ich erinnere ferner daran, dass Alkylirungen mittelst Natrons oft ebenso gut ohne Lösungsmittel bewirkt werden können, wie bei

artigen Reactionen identische, nicht isomere Spaltungsproducte liefern, und welche sich grade dadurch als structuridentisch erwiesen haben.

Endlich sei noch angeführt, dass auch das am meisten charakteristische chemische Verhalten der Benzaldoxime einerseits und der Benziloxime andrerseits — das Verhalten bei der Umlagerung — in einem vollkommenen Gegensatz steht; die Benzaldoxime lassen sich in Wahrheit »in einander« umwandeln, d. h. die α-Verbindung geht in die β-Form ebenso leicht über als diese sich in jene zurückverwandeln lässt. Etwas Derartiges tritt bei den Benziloximen niemals ein. Dieselben streben einer beständigen Form zu, in welche die weniger stabilen Modificationen übergehen, und aus welcher sie unter keinen Umständen wieder in ihre früheren Lagen zurückgeführt werden können.

Nach alledem halte ich es für unzulässig, die Isomerie der Benzaldoxime und diejenige der Benziloxime auf dieselbe Ursache zurückzuführen. — Das chemische Verhalten beider Körperklassen bietet keinerlei wirkliche Analogieen, und alle Versuche, welche bei den Benziloximen die Annahme der Structurgleichheit erwiesen haben, führen in gleichem Masse bei den Benzaldoximen zu der gegentheiligen Auffassung.

Ich gelange nun an die Besprechung der Theorie von Hantzsch und Werner. Obwohl die Erfahrungen, welche ich in der Reihe der Oxime gesammelt habe, es mir unmöglich machen, mich dieser Theorie anzuschliessen, so muss ich doch meiner Freude Ausdruck darüber geben, dass die beiden Forscher das Problem der Stereochemie des Stickstoffs[1]) in ganz allgemeiner Form in Angriff genommen haben. Die Beleuchtung des Gegenstandes von Gesichtspunkten aus, welche von den meinigen verschieden sind, kann der Wissenschaft nur nützlich sein, gleichviel, wer von uns im Kampfe der Meinungen Sieger bleibt.

Voraus schicken muss ich wenige Worte zur Beseitigung eines Missverständnisses, welches sich in der Arbeit von Hantzsch und

---

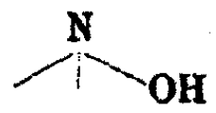
Anwesenheit eines solchen, indem man z. B. Jodmethyl und gepulvertes Aetznatron anwendet. Hierbei aber kommt das Natron im gelösten, also dissociirten Zustande überhaupt nicht zur Wirkung. Ob bei dieser Art des Operirens Umlagerungen weniger leicht eintreten als in Lösung, ist bisher nicht untersucht. — Nach alledem liegt z. Z. keinerlei Grund vor, Reactionen, welche bei Anwesenheit von Wasser verlaufen, für weniger zuverlässig zu halten, als solche, die unter Ausschluss von Wasser stattfinden. Diese sowohl wie jene können zu Irrthümern führen, wenn nämlich Umlagerungen bei den Reactionen eintreten. Auf solche zu prüfen und sie eventuell zu constatiren, ist in jedem Einzelfalle die — zuweilen freilich sehr schwierige — Aufgabe.

[1]) Willgerodt sowie Burch und Marsch haben vor einiger Zeit ebenfalls stereochemische Betrachtungen über den Stickstoff veröffentlicht.

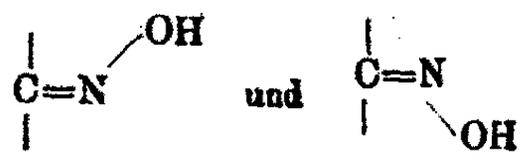
Werner ausspricht. Die beiden Forscher legen dar, dass ich, um die von mir angenommene beschränkte Drehbarkeit der Kohlenstoffatome zu erklären, genöthigt sei, die von Riecke und mir publicirte Hypothese über die Natur der Valenz zu Hilfe zu nehmen. Das ist nicht der Fall und von mir nirgends ausgesprochen. In den Abhandlungen von Auwers und mir über die Oxime wird diese Hypothese niemals herangezogen, und alles, was in diesen gesagt ist, würde völlig unverändert bleiben, auch wenn die Theorie von Riecke und mir niemals aufgestellt wäre. Die letztere entsprang lediglich dem Bedürfnisse, welches Riecke und ich gleichzeitig empfanden, an Stelle des bisher gänzlich unbestimmten Begriffes der Valenz eine greifbare Vorstellung zu setzen. Dass unsere Hypothese mit gewissen pyroelektrischen Erscheinungen sowie mit den Beobachtungen über die Benziloxime harmonirt, kann derselben in gewissem Sinne als Stütze dienen; allein unrichtig ist die Umkehrung, dass für meine Erklärung der Isomerie der Benziloxime jene Hypothese über die Valenz nothwendig sei. Ich habe das früher für selbstverständlich gehalten und nicht besonders dargelegt. In bestimmter Weise hat es aber Ostwald[1]) ausgesprochen, welcher in dem Referat über unsere Arbeit ausdrücklich darlegte, dass meine Theorie der Benziloxime auch ohne Zuhilfenahme der Valenzhypothese von Riecke und mir verständlich bleibt. Gegen den Ausspruch von Hantzsch und Werner, dass unsere Auffassung der isomeren Benziloxime »ein neues Princip über das Wesen der Valenz erfordere«, muss ich sonach Verwahrung einlegen. —

Wie Ihnen bekannt, gehen Hantzsch und Werner von der Ansicht aus, dass — wenigstens in den Oximen und einigen andern Verbindungen — die 3 Valenzen des Stickstoffs nicht in einer Ebene wirken, sondern so gelegen sind, dass sie eine räumliche Figur bezeichnen. Während im Ammoniak die ebene Zeichnung

gelte, sei in den Oximen die [tetraëdrisch gedachte] Figur

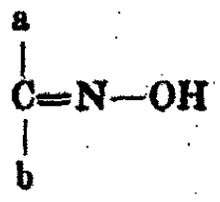


maassgebend. Während nach den bisherigen Vorstellungen es nur eine Gruppe C=N—OH giebt, hat man nach Hantzsch und Werner mit zwei Möglichkeiten:

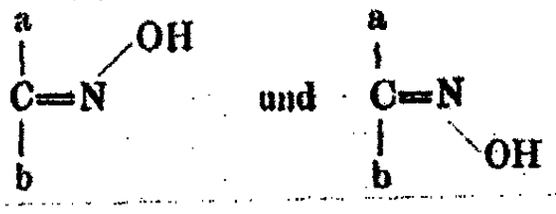


[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 2, 438.

zu rechnen. Diese führen nach ihnen zu identischen Producten, wenn mit dem Kohlenstoffatome zwei gleiche Gruppen verbunden sind; allein sie lassen Isomerie zu, wenn diese Gruppen verschieden sind. Es müssen also nach Hantzsch und Werner alle unsymmetrischen Oxime der Formel:



in zwei isomeren Formen:



möglich sein.

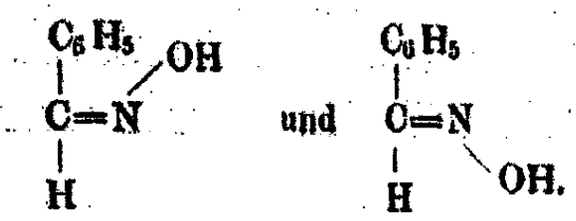
Dieser Satz widerspricht nun durchaus der Erfahrung. Seit Jahren sind von den verschiedenartigsten Ketonen — anfangs durch mich und meine Schüler, später von zahlreichen anderen Forschern — die Oxime dargestellt worden. Ohne Vorsatz in dieser Hinsicht sind symmetrische wie unsymmetrische Ketone untersucht worden, die letzteren naturgemäss viel häufiger — aber für eine solche Isomerie hat sich nirgends der geringste Anhalt gefunden. Eine eingehende Untersuchung über das Oxim

$$C_6H_5—C(NOH)—C_6H_4—CH_3$$

hat Dr. Auwers sofort nach Erscheinen der Hantzsch-Wernerschen Arbeit vorgenommen; wie vorauszusehen, ist auch hier von einer Isomerie thatsächlich nichts zu bemerken; und doch hätte hier die Möglichkeit einer solchen noch am meisten Wahrscheinlichkeit gehabt, da das zu Grunde liegende Keton dem Benzil noch näher steht, als das (früher von uns darauf hin untersuchte) Benzophenon; denn es stimmt mit dem Benzil auch in der Zahl der Kohlenstoffatome überein.

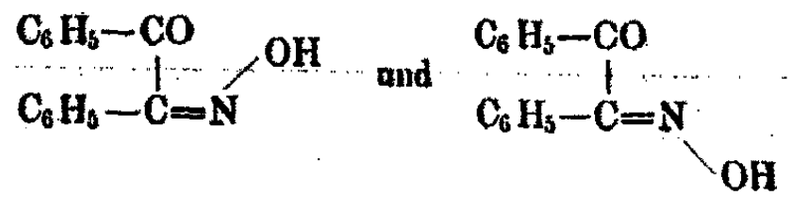
Wenn man nun bedenkt, wie ausserordentlich leicht die Isomerie bei den Benzildioximen zu entdecken war, deren Verschiedenheiten ja gar nicht übersehen werden konnten, so muss man sich fragen, warum denn bei den Oximen der Monoketone die von der Hantzsch-Werner'schen Theorie geforderte Isomerie in Wahrheit ausbleibt. Eine Stütze in diesem Punkte glauben nun freilich Hantzsch und Werner in den Benzaldoximen gefunden zu haben, seit Goldschmidt den Beckmann'schen Nachweis ihrer Structurverschiedenheit bestritten hat. Wären die Benzaldoxime von gleicher Structur

und stereochemisch isomer, so würden sie das einzige Beispiel einer derartigen Isomerie bei unsymmetrischen Oximen bilden:



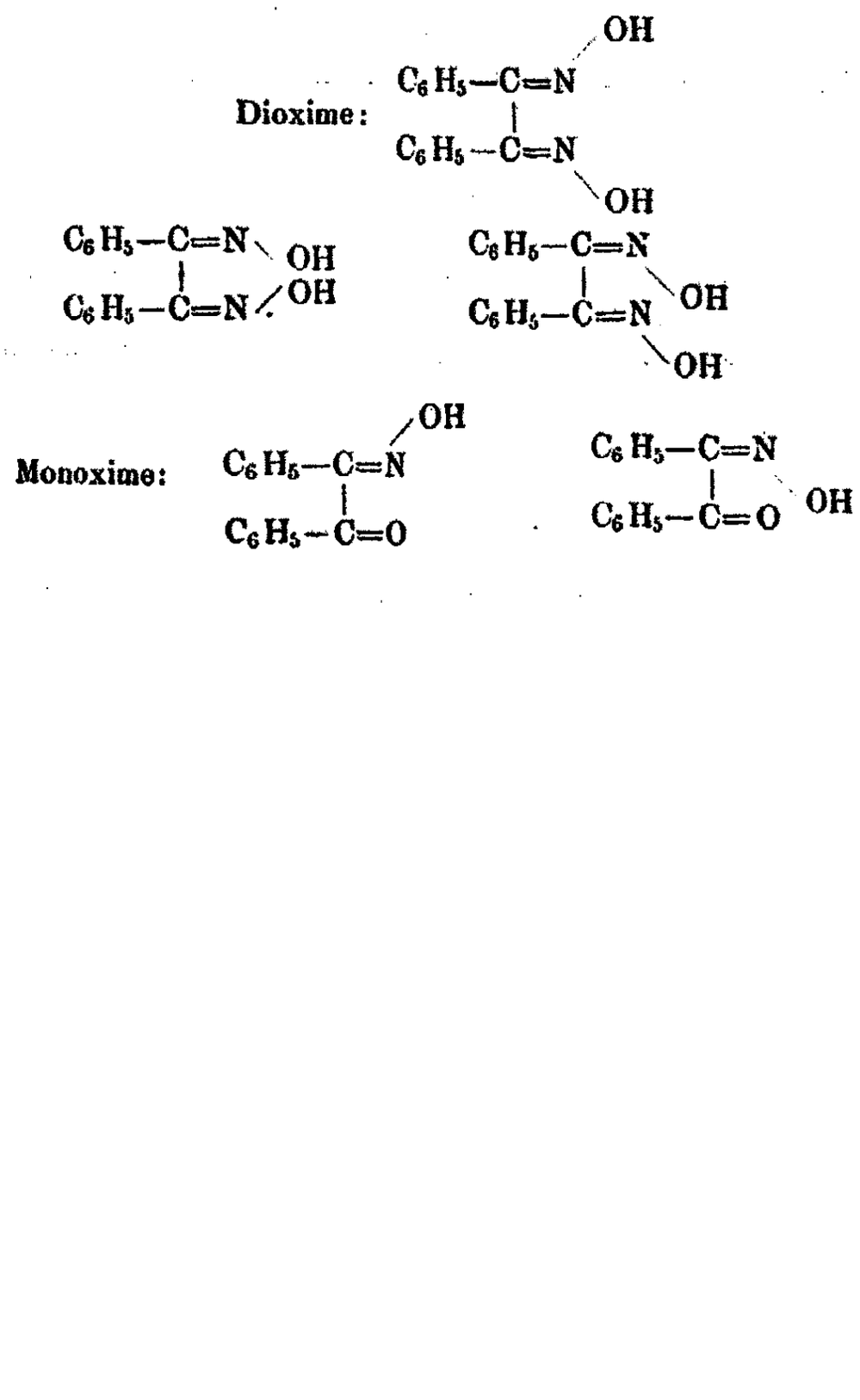
Da aber, wie ich vorher ausführlich begründet habe, die beiden Benzaldoxime verschiedene Structur besitzen, so kommt dieser wesentlichste, weil positive Stützpunkt der Hantzsch-Werner'schen Theorie in Wegfall.

Wie sogleich näher erörtert werden wird, drücken Hantzsch und Werner die beiden Benzilmonoxime durch die Formeln aus:



Die Isomerie derselben wäre danach lediglich hervorgerufen durch ihre Unsymmetrie; dass wir es hier auch mit Benzilderivaten zu thun haben, kommt bei ihrer Auffassung nicht in Betracht. Dass aber trotzdem bei anderen unsymmetrischen Oximen die Isomerie fehlt, wie ich es vorher darlegte, lässt die Theorie von Hantzsch und Werner völlig unerklärt.

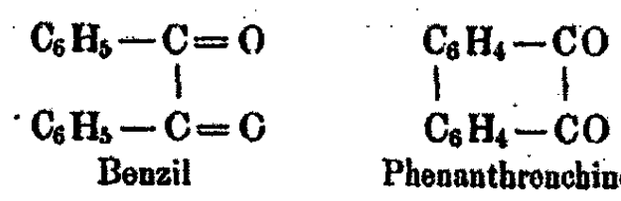
In hohem Grade verlockend kann beim ersten Anblicke die Erklärung erscheinen, welche Hantzsch und Werner für die Isomerie der Benziloxime geben. Wir haben bisher 3 Dioxime und 2 Monoxime aufgefunden, und in der That lässt auch die Hantzsch-Werner'sche Theorie nur diese Zahl von Isomeren zu, wie es die Formeln ausdrücken:



Allein diesen Formeln stellen sich schwerstwiegende Bedenken entgegen.

Wer den Grund für das Auftreten einer Erscheinung ermitteln will, der wird sich die Frage vorlegen: wodurch kann die Erscheinung hervorgerufen, und wodurch kann sie aufgehoben werden. Dies hat schon vor einem Jahre Auwers und mich zu unseren Untersuchungen über die Oxime solcher Ketone veranlasst, welche dem Benzil ähnlich, aber durch das Fehlen gewisser Merkmale von ihm unterschieden sind, nämlich des Benzophenons, des Diacetyls und des Phenanthrenchinons. Diese Versuche haben nun bestätigt, dass durch das Wegnehmen gerade derjenigen Bedingungen, auf welchen nach meiner Hypothese die Isomerie der Oxime beruht, dieselbe auch thatsächlich aufgehoben wird, während man bei Annahme der Hantzsch-Werner'schen Theorie vergeblich nach einem Grunde hierfür suchen würde.

Nach meiner Hypothese, welche sich auf die Thatsache stützt, dass jene Isomerien eben gerade bei Benzilderivaten, also bei Oximen eines Orthodiketons mit der Gruppe $\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}$ auftreten, beruht die Isomerie auf der, in diesem Falle beschränkten Drehbarkeit der beiden Kohlenstoffatome. Hebt man diese Drehbarkeit auf, so muss auch die Isomerie verschwinden. Das ist nun ein Punkt, an welchen das Experiment ansetzen kann, und in der That haben ja Auwers und ich aus diesem Grunde unsere ausführlichen Untersuchungen über die Oxime des Phenanthrenchinons ausgeführt. Benzil und Phenanthrenchinon haben die Structurformeln:



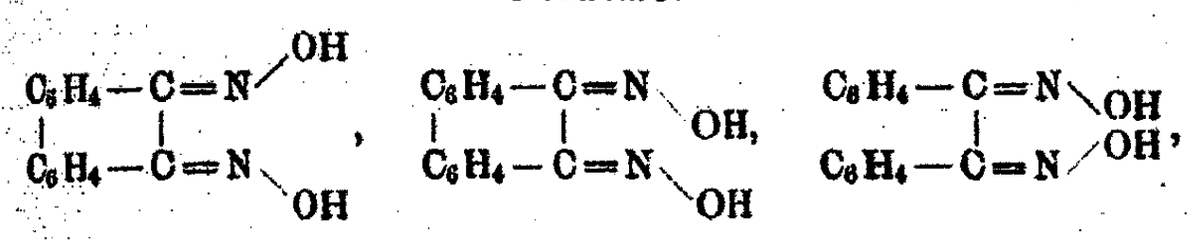
Benzil

Phenanthrenchinon.

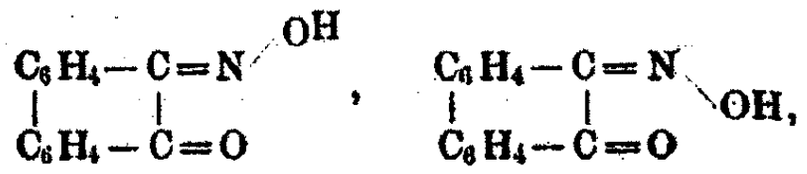
Beide Substanzen, in ihrer Zusammensetzung nur durch eine Differenz von 2 Wasserstoffatomen unterschieden, zeigen in jeder Hinsicht die grösste Aehnlichkeit. Allein in einem Punkte sind sie durchaus verschieden: im Phenanthrenchinon ist durch die Verkettung der beiden Benzolreste die freie Drehbarkeit der beiden Carbonylkohlenstoffatome beschränkt, beziehungsweise aufgehoben. Demgemäss vermochte ich s. Z. auf Grund meiner Theorie vorauszusagen, dass die Oxime des Phenanthrenchinons die in der Benzilreihe beobachteten Erscheinungen nicht zeigen würden, wie dies eine eingehende Untersuchung in der That völlig bestätigt hat. Nach der Hantzsch-Werner'schen Theorie liegt hierfür nicht der geringste Grund vor. Bei der völligen Analogie, welche Benzil und Phen-

anthrenchinon in allen Reactionen — selbst bei jener wunderbaren Umlagerung, welche als sogen. »Benzilsäurereaction« bekannt ist — zeigen, müsste man vielmehr die gleichen Isomerieerscheinungen hier mit Sicherheit erwarten, da meine Schüler gezeigt haben, dass die Analoga des Benzils (Anisil, *p*-Tolil, Nitrobenzil) sich dem Benzil in Bezug auf die Bildung isomerer Oxime ganz gleich verhalten. Es wären also nach Hantzsch und Werner 5 Phenanthrenchinonoxime zu erwarten, von den Formeln:

Dioxime:



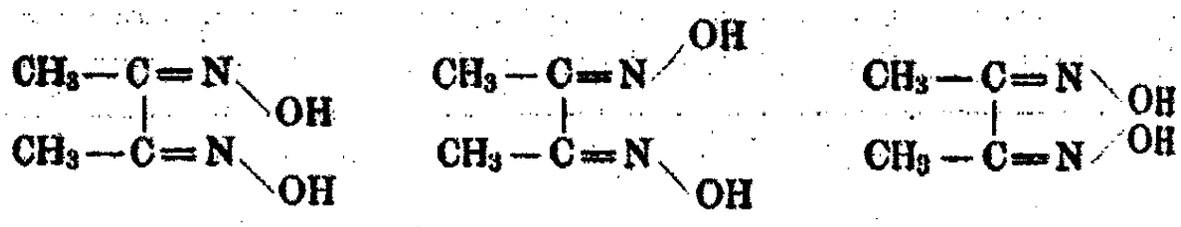
Monoxime:



während in Wahrheit irgend welche Isomerien trotz eingehendster Prüfung niemals beobachtet worden sind.

Nicht minder schwerwiegend ist das folgende: Nach meiner Hypothese kann die Isomerie nur bei solchen Derivaten der Gruppe $\begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix}$ bestehen, bei welchen die mit diesen beiden Kohlenstoffatomen verbundenen Reste annähernd gleichen Grad der Negativität besitzen, wie dies bei C_6H_5 und NOH der Fall ist. Wird an Stelle des Phenyls eine nicht negative Gruppe gesetzt, so muss die Isomerie verschwinden. Auch das ist bekanntlich der Fall. Ersetzen wir im Benzil das negative Phenyl durch das indifferente Methyl, d. h. gehen wir über zu dem einfachsten »Benzil« der aliphatischen Reihe, dem Diacetyl: $\begin{matrix} CH_3-CO \\ | \\ CH_3-CO \end{matrix}$, so erhalten wir eine Substanz, welche dem Benzil ganz analog ist, ja welche, — was bei einem so einfachen Fettkörper überraschen konnte — mit dem Benzil sogar die gelbe Farbe theilt. Der Körper giebt mit derselben Leichtigkeit wie das Benzil ein Dioxim. Allein unsere aufs mannigfachste variirten Versuche, dasselbe in isomeren Formen zu erhalten, haben bekanntlich gezeigt, dass das Diacetyldioxim der Isomerie nicht fähig ist. Auch das entspricht durchaus den Forderungen meiner Hypothese, während nach der

Hantzsch-Werner'schen Theorie nicht einzusehen ist, warum das Diacetyl nicht, analog dem Benzil, drei Dioxime der Formeln:



zu bilden vermag.

Somit sprechen die bis jetzt beobachteten Thatsachen, wenigstens in der Reihe der Oxime, durchaus zu Gunsten meiner Hypothese. Allein ich gebe mich nicht der Täuschung hin, dass in dieser Angelegenheit das letzte Wort bereits gesprochen sei. Die Frage ist hier glücklicherweise in so präciser Form gestellt, dass die endgültige Entscheidung dem Versuche zufällt. Gelingt es, unsymmetrische isomere Oxime, wie sie Hantzsch und Werner annehmen müssen, wirklich darzustellen, so würde das ein schwerwiegendes Argument zu Gunsten ihrer Theorie sein. Versuche über die Oxime des Monobrom-, Monochlor-, Mononitrobenzophenons etc., welche nach ihrer Theorie in zwei, nach der meinigen nur in einer Form existiren sollten, sind daher von grosser Wichtigkeit, und den Ergebnissen derselben ist mit Interesse entgegen zu sehen.

Zu Gunsten der Hantzsch-Werner'schen Hypothese könnte angeführt werden, dass ich bisher nur zwei Benzilmonoxime habe darstellen können. Allein dieser Einwand fällt bei Berücksichtigung der sogleich zu entwickelnden thatsächlichen Verhältnisse nicht ins Gewicht. Die baldige Auffindung von weiteren Isomerien, welche ja im Allgemeinen immer vom Zufall erwartet werden muss, ist bei den Benzilmonoximen keineswegs wahrscheinlich. Man bedenke, dass sich, direct aus Benzil, auch nur zwei Dioxime darstellen lassen, dass diese beiden 6 Jahre lang allein bekannt waren, und dass es uns niemals gelungen wäre, auch das vorausgesehene dritte aufzufinden, wenn dasselbe nicht glücklicherweise aus dem einen der beiden Monoxime durch weitere Oximirung entstände. Ein derartiger Weg — die einzige bisher bekannte Gewinnungsart des dritten Dioxims — ist aber, der Natur der Sache nach, bei den Monoximen ausgeschlossen. Nach den bei den Dioximen gewonnenen Erfahrungen muss man also schliessen, dass aus Gründen, welche mit der Theorie nichts zu thun haben, die Wahrscheinlichkeit der Gewinnung eines weiteren Monoxims zunächst eine sehr geringe ist. — Trotzdem werde ich meine Bemühungen, ein weiteres isomeres Benzilmonoxim aufzufinden, nicht aufgeben, dessen Darstellung für meine Hypothese eine ebenso

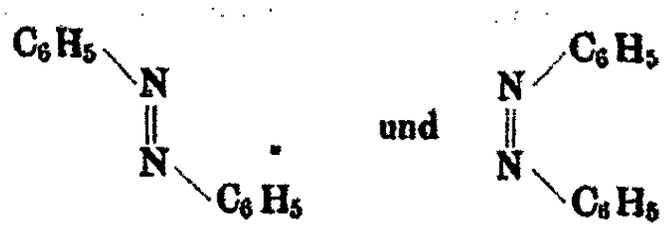
wesentliche Stütze sein würde, als die Entdeckung isomerer Oxime unsymmetrischer Ketone der Hantzsch-Werner'schen Theorie zu gute kommen müsste. — Sonach ist durch die Publication von Hantzsch und Werner in erfreulichster Weise die Anregung zu zahlreichen neuen Versuchen gegeben, welche sicherlich zur Klärung der interessanten hier vorliegenden Frage erheblich beitragen werden. —

Ausser den von ihnen eingehend betrachteten Benziloximen haben Hantzsch und Werner noch einige andere Stickstoffverbindungen in den Kreis ihrer Erwägung gezogen.

Für die 2 isomeren Oximidoätherbernsteinsäuren kommen — falls bei ihnen überhaupt Gleichheit der Structur durch Versuche (die zur Zeit noch nicht vorliegen) bewiesen werden sollte — wohl dieselben Gesichtspunkte in Betracht, wie für die Benzilmonoxime.

Die Benzhydroxamsäuren behandeln Hantzsch und Werner nur beiläufig, und ich habe um so weniger Anlass, auf dieselben näher einzugehen, als Hantzsch und Werner selbst die Frage als nicht spruchreif ansehen und verschiedenartige Structurformeln hier so nahe liegen, dass zu stereochemischen Annahmen zur Zeit noch kein Grund vorhanden ist.

Einer ausführlichen Betrachtung unterwerfen Hantzsch und Werner die isomeren Derivate des Azotoluols von Janovsky. Allein Jedermann wird zugeben, dass hier der sichere experimentelle Nachweis gleicher Structur, wie meine Mitarbeiter und ich ihn für die Oxime des Benzils in mehrjähriger Arbeit erbracht haben, noch nicht vorliegt, und zudem dürften, nach dem Erscheinen der Arbeit von Klinger und Zuurdeeg[1]) wohl Hantzsch und Werner selbst zu der Ansicht gelangt sein, dass ohne neue Experimente jede Speculation in diesem Kapitel zur Zeit der sicheren Grundlage entbehrt. Hantzsch und Werner gehen aber noch weiter, indem sie über isomere Azobenzole speculiren, welchen sie die Formeln:



und

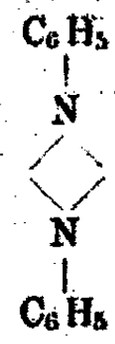
ertheilen.

Allein da, wie sogleich zu erörtern, die Valenzen des Stickstoffatoms von vornherein in der Ebene symmetrisch orientirt anzunehmen sind,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 255, 310.

so ist für das Azobenzol a priori die symmetrische Structur (bei welcher die Phenylgruppen einander möglichst fern stehen):



nach dem »Satz vom zureichenden Grunde« bei weitem wahrscheinlicher; denn ein Grund für die Ablenkung der die Phenylgruppen bindenden Stickstoffvalenzen ist nicht einzusehen, und wenn ein solcher dennoch bestände, so vermöchte man um so weniger zu verstehen, durch welche Ursache im einen Falle Annäherung, im anderen Fernbleiben der Phenylgruppen bewirkt werden könnte.

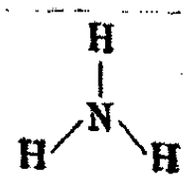
Im übrigen ist doch nicht zu übersehen, dass Hantzsch und Werner mit Speculationen der zuletzt besprochenen Art den Boden des thatsächlich Festgestellten völlig verlassen. So lange isomere Azobenzole oder etwas ihnen Aehnliches nicht beobachtet worden ist, will es mir scheinen, als wären Discussionen über diesen Punkt gegenstandslos. Ja selbst wenn die Existenz isomerer Trinitroazotoluole, welche dieselben Gruppen enthalten, sich bestätigen sollte, würde sie zunächst in keiner Weise für die neue Theorie der Stickstoffverbindungen in's Gewicht fallen. Denn Isomerien, die nur beim Azotoluol-, nicht aber beim Azobenzol vorliegen, dürften doch wohl kaum auf die in beiden ganz gleichartige Stickstoffgruppe zurückgeführt werden. Die Erfahrung der letzten 25 Jahre hat uns vielmehr gelehrt, dass die beim Benzol fehlenden, erst mit der Toluolreihe beginnenden Isomerien meist auf gänzlich anderen Ursachen beruhen. —

Von weitgehendem Interesse sind die Speculationen von Hantzsch und Werner über die Stereochemie des Stickstoffs im Allgemeinen. Seit dem Erscheinen der Le Bel- van't Hoff'schen Theorie wird sich gewiss mancher über die »Chemie im Raume« nachdenkende Chemiker oftmals ähnliche Fragen vorgelegt haben, wie die, welche Hantzch und Werner aufwerfen. Allein der Umstand, dass die Thatsachen hier der Hypothese nicht so zu Hülfe kommen, wie es beim Kohlenstoff in so erfreulicher Weise der Fall ist, hat wohl die meisten von weiterem Vordringen zurückgehalten. So wird es van't Hoff ergangen sein, welcher es vermied, sich über diese Dinge auszusprechen; so auch Le Bel, der erst jetzt — lange Jahre nach der Conception seiner Theorie des asymmetrischen Kohlenstoff-

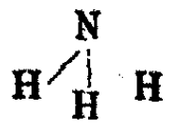
atome — die Stereochemie des Stickstoffs experimentell in Angriff nimmt.

Vielem, was Hantzsch und Werner über diesen Gegenstand äussern, stimme ich durchaus bei. Indessen auch hier gelangt man, wenn man allein dem thatsächlich Ermittelten Beweiskraft zugesteht, nicht in allen Punkten zu denselben Schlüssen, wie sie.

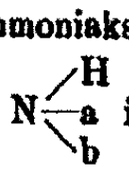
Wenn man sich die Frage nach dem räumlichen Bau einer der einfachsten Stickstoff-Verbindungen, des Ammoniaks, vorlegt, so bieten sich zwei a priori gleich wahrscheinliche Annahmen: die drei Wasserstoffatome können mit dem Stickstoffatom in einer Ebene liegen oder nicht. Da die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Ammoniaks durch die fundamentalen Untersuchungen A. W. Hofmann's erwiesen ist, so muss dasselbe entweder durch die (in der Ebene und symmetrisch gedachte) Formel;

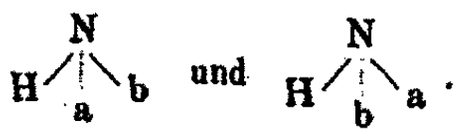


oder durch das (tetraëdrische) Schema:



ausgedrückt werden.

Die gleichen Thatsachen nun, durch welche Le Bel und van't Hoff den tetraëdrischen Bau des Grubengasmoleküls erwiesen haben, führen beim Ammoniak zum gegentheiligen Resultate. Wäre die tetraëdrische Auffassung des Ammoniaks richtig, so müssten alle substituirten Ammoniake der Formel  in 2 isomeren Formen bestehen können, ausdrückbar durch die tetraëdrisch gedachten Bilder:



Da nun dergleichen trotz eines unabsehbaren Beobachtungsmaterials nie gefunden worden ist, da es ein »Rechts« und »Links« Aethylanilin —, Aethylmethylamin u. s. w. nicht giebt —, da auch die von Le Bel in dieser Reihe angestellte optische Untersuchung ein negatives Resultat ergab, so ist für das Ammoniak und seine Alkyl-Substitutionsproducte die tetraëdrische Formel nicht annehmbar, wie dies auch Hantzsch und Werner zugeben. Dergleichen Isomerien können vielleicht möglich werden, sobald der fünfwerthige

Stickstoff in Betracht kommt, wenn es sich also um Salze —, bezw. Ammonium-Verbindungen handelt. Auf die wichtigen Untersuchungen über derartige Körper, mit welchen Le Bel in diesem Augenblicke beschäftigt ist, genüge es hinzuweisen.

Unmöglich kann man aber die 5 Valenzen des Stickstoffs den 4 Kohlenstoffvalenzen vergleichen; nicht der Salmiak oder das Phosphorpentachlorid, sondern das Ammoniak ist das Analogon des Grubengases. Wie die 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms, so sind auch die normalen Valenzen des Stickstoffs symmetrisch orientirt. Für die Ammoniumverbindungen muss eine andere Annahme gemacht werden. Da räumliche Symmetrie bei 5 Punkten nicht existirt, so ist die einfachste Annahme die, welche in dem bekannten, für Vorlesungszwecke bestimmten Stickstoffmodell ausgedrückt ist: 3 Drähte, welche die Richtungen der Valenzen bezeichnen, symmetrisch in einer Ebene orientirt, auf welcher zwei weitere, unter sich eine grade Linie bildende, senkrecht stehen. Diese Vorstellung versinnlicht folgende Zeichnung:

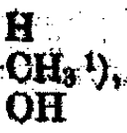
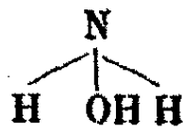
in welcher die drei im Ammoniak wirkenden Valenzen durch Striche, die zwei weiteren durch einen Punkt haben ausgedrückt werden müssen [1]).

Es liegt nahe, das für die disubstituirten Ammoniake Gesagte auch auf die monosubstituirten Hydroxylamine auszudehnen, denn sie sind ja nichts anderes, als bisubstituirte Ammoniake. Die Theorie verlangt die Existenz zweier structurverschiedener Monoalkylhydroxylamine, und so viele, nicht aber eine grössere Anzahl, sind zur Zeit in der That bekannt. Wir kennen 2 Methyl-,

---

[1]) Mit dem Lesen der Correctur dieses Aufsatzes beschäftigt, erhalte ich soeben den interessanten Versuch einer stereochemischen Theorie des Stickstoffatoms von Behrend (diese Berichte XXIII, 454) welcher mit der hier vorgetragenen Anschauung manches gemein hat. Ueber das Neue, welches er derselben hinzufügt, vermag ich mich im Augenblick noch nicht bestimmt auszusprechen, möchte jedoch constatiren, dass Behrend sich bei seinen Erwägungen lediglich auf wohl begründete Thatsachen stützt.

Einem Missverständnisse muss ich indessen hier berichtigend entgegen treten. Behrend nimmt an, dass ich den Grund der Gruppirung der Kohlenstoffsysteme im Kohlenstoffatome suche, er dagegen in der richtenden Wirkung der damit verbundenen Radicale. Dies ist ein Irrthum. Ich habe vielmehr genau dieselbe Auffassung über die Ursache der richtenden Wirkung, wie Behrend, und habe dies wiederholt —, am deutlichsten in einer Stelle des Aufsatzes von Riecke und mir über die Valenz (diese Berichte XXI, 954) — zum Ausdruck gebracht. Vergl. auch Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 616.

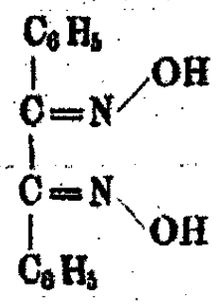
2 Benzylhydroxylamine der Formen und  [1]), bezw. und . Stereochemische Isomerien, wie sie die Grubengasderivate C(abcd) zeigen, sind bei den Alkylderivaten des Hydroxylamins nicht beobachtet. Die in der Reihe seiner Acidylderivate gefundenen überraschenden Isomerien sind bekanntlich von Lossen später auf Structurverhältnisse zurückgeführt, welche bei den Alkylderivaten naturgemäss nicht vorkommen können. Nur die Untersuchung der letzteren giebt daher in dieser Frage eindeutige Resultate. Sollen unsere Speculationen den Boden des thatsächlich Festgestellten nicht verlassen, so müssen wir zur Zeit auch für das Hydroxylamin die Formel: nicht aber das räumliche Schema:  annehmen; denn »Rechts«- und »Links«-Monoalkylderivate sind beim Hydroxylamin so wenig bekannt, wie beim Ammoniak.

Bei den Alkylderivaten des Hydroxylamins sind natürlich weitere Versuche noch in weit höherem Maasse erforderlich als bei denen des Ammoniaks, bei welchem letzteren uns die Erfahrungen eines halben Jahrhunderts zu Gute kommen. Den weiteren Ergebnissen der wichtigen Untersuchungen Behrend's über die alkylirten Hydroxylamine sehe ich mit lebhaftestem Interesse entgegen. An dieser Stelle wollte ich nur hervorheben, dass die vorliegenden Versuche über die alkylirten Hydroxylamine zur Zeit keinerlei Anhalt dafür bieten, dem Hydroxylamin eine andere als die plan gedachte Formel $H_2=N-OH$ zuzuschreiben.

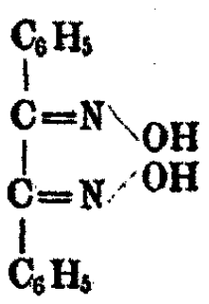
Ist nun das Hydroxylamin selbst dem Ammoniak analog, so muss, wenn bei den Oximen, die ja seine Abkömmlinge sind, eine andere körperliche Structur der N—OH-Gruppe zu Stande kommen soll, doch irgend etwas vorhanden sein, welches die Hydroxylgruppe aus ihrer Lage ablenkt. Bei den Benziloximen müsste dies das Phenyl, bezw. die Gruppe C_6H_5-C bewirken, und in der That erscheint es a priori gewiss nicht unmöglich, dass sie hierzu befähigt seien. Macht man aber diese Annahme, so kommt man zu einem Resultat, welches der Hantzsch-Werner'schen Theorie wenig günstig ist. Wirkt

[1]) Dies wurde, wie vorher schon erwähnt, von M. Dittrich kürzlich in meinem Laboratorium dargestellt.

nämlich die Ablenkung in der Richtung nach der Phenylgruppe, so würde die Configuration:



zu Stande kommen müssen, und für die Existenz von Isomeren ist dann um so weniger Grund. Denn wenn Hydroxyl und Phenyl einander anziehen, so werden sie natürlich die Nähe möglichst suchen, nicht aber zuweilen, ohne dass eine wirkende Ursache vorhanden ist, auch die entfernteren Lagen einnehmen; und zu dem gleichen Ergebnisse kommt man natürlich, wenn — was ja ebenso möglich wäre — nicht Anziehung zwischen Phenyl und Hydroxyl angenommen wird, sondern das Gegentheil. Alsdann wäre aus dem gleichen Grunde einzig die Configuration:



zu erwarten, und keine Ursache zu sehen, welche das Hydroxyl aus dieser günstigen Lage ablenken sollte.

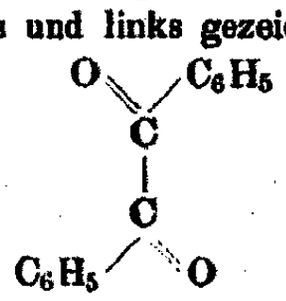
In einem Punkte pflichte ich den Darlegungen von Hantzsch und Werner rückhaltlos bei: in der Annahme nämlich, dass durch Ringschliessung die Valenzen des Stickstoffs aus der ebenen Lage abgelenkt werden müssen. Im Pyridin, Pyrrol, Pyrazol, Thiazol u. s. w. — in allen ringförmig geschlossenen Molekülen, in welchen Stickstoff den Kohlenstoff räumlich vertritt — müssen die Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffs ähnliche Richtung annehmen, wie die drei an der Ringschliessung betheiligten Valenzen des Kohlenstoffs. Dieser Schluss ist ebenso wohl begründet, wie die Annahme, dass durch Ringschliessung (Anhydridbildung) die Bernsteinsäure die Fumarsäure u. s. w. aus der begünstigten in die unbegünstigte Lage gezwängt werden. Wo aber eine derartige Ursache nicht vorhanden ist, da darf auch die Ablenkung der Stickstoffvalenzen aus ihrer Lage nicht eher angenommen werden, als bis dies durch thatsächliche Gründe gestützt werden kann.

Nach alledem beschränkt sich die Stereochemie des Stickstoffs leider heute nur auf wenige Andeutungen. Sie beruhen erstens auf dem, was über das Fehlen der Isomerien bei den Ammoniakderivaten

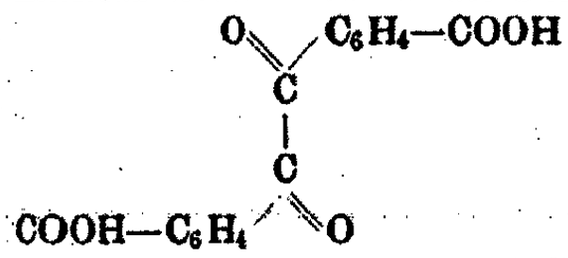
gesagt ist, ferner auf der Theorie der stickstoffhaltigen Ringe, und endlich auf den stereochemischen Versuchen über die Derivate des 5werthigen Stickstoffes, mit welchen, wie ich vorher erwähnte, Le Bel soeben wichtige Forschungen unternommen hat. Der Willgerodt'schen Theorie[1]), welche mit 3 isomeren Hydroxylaminen und ebenso viel isomeren Salpetersäuren und Salpetrigesäuren rechnet, kommt vorderhand nur ein geometrisches Interesse zu.

Dass auch Hantzsch und Werner[2]) in der Richtung der Le Bel'schen Arbeiten Versuche in Aussicht stellen, ist im Interesse einer gedeihlichen Entwicklung dieses wichtigen Kapitels mit Freude zu begrüssen.

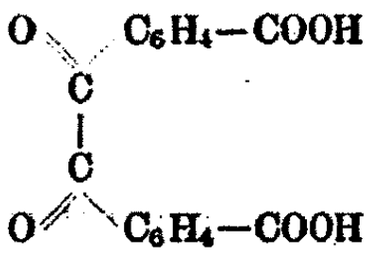
Welche Ansicht man nun auch über die Isomerie der besprochenen Stickstoffverbindungen haben möge — unter allen Umständen erscheint es von grossem Interesse, zu untersuchen, ob Isomerien, wie sie die Benziloxime zeigen — welche von mir auf den Kohlenstoff, von Hantzsch und Werner auf den Stickstoff zurückgeführt werden — auch an stickstofffreien Substanzen auftreten. Sehr wichtig erscheint daher das Studium der isomeren Benzilorthocarbonsäuren Graebe's, welche nach seiner Angabe mit Leichtigkeit ineinander übergehen. Obwohl hier Desmotropie- bezw. Structurverschiedenheit keineswegs ausgeschlossen ist, könnte doch auch eine stereochemische Isomerie, ähnlich der der Benziloxime, vorliegen. Für das Benzil selbst macht die grosse Differenz im Grade der Negativität, welche die rechts und links gezeichneten Gruppen:



zeigen, von vornherein das dauernde Bestehen isomerer Configurationen mehr als unwahrscheinlich. Wird aber das Phenyl durch Einführung einer sauren Gruppe, wie COOH, negativer gemacht, so erscheint die Existenz isomerer Säuren der Formeln:



und



nicht ausgeschlossen. Hr. Prof. Graebe, welcher selbst vermuthungs-

---

[1]) Dieselbe erschien (Journ. für prakt. Chem. N. F. 41, 291), während ich die Correcturen dieses Aufsatzes las.

[2]) Nach seiner neuesten Publication (diese Berichte XXIII, 454) ist auch Behrend mit solchen Versuchen beschäftigt.

weise ausgesprochen hat, dass hier ähnliche Isomerien, wie bei den Benziloximen vorliegen könnten, hat mir mitgetheilt, dass er zur Zeit mit der Prüfung dieser Frage beschäftigt sei.

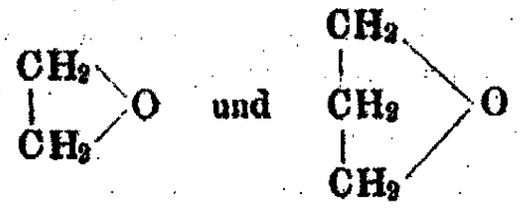
Ich selbst habe eine ähnliche Aufgabe in Angriff genommen.

Nach einer jüngst erschienenen Mittheilung von Guinochet liefert die Tribromcarballylsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam eine von der Carballylsäure durchaus verschiedene, aber gleich zusammengesetzte Säure. Da die Carballylsäure weder ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom, noch doppelte Bindungen enthält, so ist eine Isomerie nach van't Hoff und Wislicenus nicht anzunehmen, während verschiedene Configurationen, ähnlich denen der Benziloxime, von vornherein nicht völlig undenkbar sind. Zur Zeit liegt irgend welches Material zur Beurtheilung dieser Frage noch nicht vor. Ich bin damit beschäftigt, die Säure Guinochet's in dieser Hinsicht zu untersuchen [1]).

Unsere Betrachtungen haben bisher die Stereochemie nur zweier Elemente, des Kohlenstoffs und des Stickstoffs, berührt. Allein das Ziel der neuen Forschungsrichtung ist natürlich weiter gesteckt; das stereochemische Verständniss auch der übrigen Elemente ist mit allen Mitteln anzustreben. In Bezug auf die übrigen Grundstoffe lagen bisher nur sehr spärliche Andeutungen vor. Was zunächst den Sauerstoff betrifft, so kann über die Raumerfüllung seines Atoms, bezw. über die relative Grösse der Wirkungssphäre desselben, Einiges gefolgert werden. Aus dem Umstande, dass Ketten von 4 und 5 Kohlenstoffatomen auch durch Sauerstoff besonders leicht ringförmig geschlossen werden, kann man schliessen, dass die in Frage kommenden Dimensionen nicht von einer andern Ordnung sind, als diejenigen des Kohlenstoffatoms. In dieser Hinsicht ist von besonderem Interesse das Studium der Anhydridbildung. Bei den zweibasischen Säuren fällt da mancherlei auf, welches zu weiterem Nachdenken Anlass giebt. In der Reihe der Bernsteinsäuren sind nur die Bernsteinsäure und die Glutarsäure (nebst ihren Substitutionsproducten) befähigt, Anhydride zu bilden. Die beiden niedrigsten Glieder, Oxalsäure und Malonsäure, sowie die höheren, von der Adipinsäure aufwärts, geben keine Anhydride. Bei der Adipinsäure, die in dieser Hinsicht besonders wichtig ist, wurde dies jüngst in meinem Laboratorium durch besondere Versuche erhärtet. Hiernach scheint es, dass die Formeln dieser Säuren stereochemisch nicht mit denen der entsprechenden Glykole verglichen werden können; denn bei diesen findet eine derartige Be-

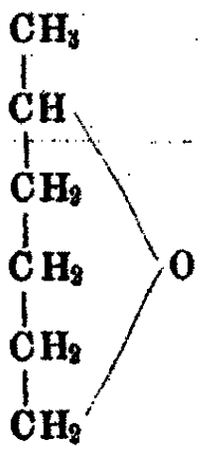
[1]) Diese Versuche haben seither ergeben, dass die Säure Guinochet's gewöhnliche Bernsteinsäure ist. S. Demuth und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 530.

schränkung nicht statt. Die der Oxalsäure und Malonsäure entsprechenden Alkohole, das Aethylen- und das Trimethylen-Glykol, bilden beständige Anhydride, aber auch die höheren Homologen sind zur Wasserabspaltung noch befähigt. Es erscheint von grossem Interesse, diese Frage experimentell noch weiter zu verfolgen, zumal die obere Grenze kennen zu lernen, welche bei den Glykolen der Anhydridbildung gesteckt ist. Zu den seit lange bekannten Oxyden:

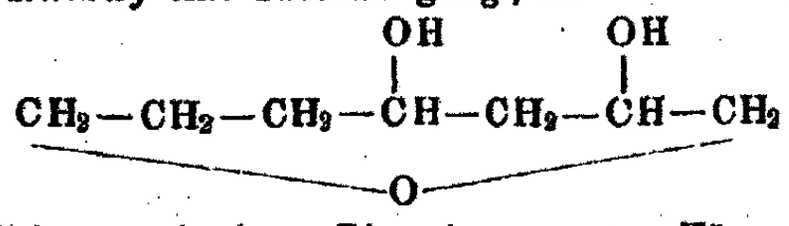


und

hat Lipp die Verbindung:



und Reformatzky eine Substanz gefügt, für welche er die Formel:

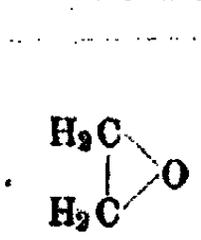


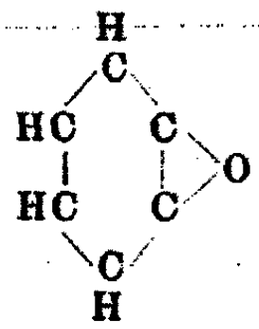
wahrscheinlich gemacht hat. Diese interessanten Körper erscheinen einer eingehenden Untersuchung in hohem Maasse werth. Das Vorliegen derselben lässt bisher auf eine Grenze in der Anhydridbildung der Glykole noch nicht schliessen. Die grosse Verschiedenheit in der Atomzahl der Kohlenstoffketten, welche sich durch ein Sauerstoffatom zur Schliessung bringen lassen, spricht ohne Zweifel dafür, dass nicht allein die Gestaltsänderung der Kohlenstoffkette die Ringbildung ermöglicht, sondern dass auch die Valenzen des Sauerstoffatoms, ähnlich denen des Kohlenstoffs, in einer bestimmten Lage nicht endgültig fixirt sind, vielmehr durch gewisse chemische Einflüsse aus derselben abgelenkt werden können.

Welches die Ursache der grossen Verschiedenheit im Verhalten der Säuren und der zugehörigen Glykole in diesem Punkte ist, lässt sich noch nicht angeben. Es ist von Interesse, dass die Anhydridbildung bei Säuren, welche dieselbe sonst schwieriger zeigen, auch durch andere Ursachen, als durch Umwandlung in die zugehörigen Glykole, erleichtert werden kann. Auwers und ich haben gezeigt,

dass dies durch die Einführung von Alkylen in auffälligem Maasse geschieht. Sahen wir doch die Tetramethylbernsteinsäure mit einer für uns höchst überraschenden Leichtigkeit in ein Anhydrid übergehen, welches sich selbst mit Wasserdämpfen theilweise unverändert destilliren lässt; und nach einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Prof. F. Krafft verhält sich die Säure $COOH-CH_2-CH(C_{14}H_{29})-COOH$ ganz ähnlich.

Noch möge bezüglich des Sauerstoffs das Folgende erwähnt sein: Schon eingangs besprach ich die merkwürdige, von Kekulé so frühe erkannte Nichtexistenz des Phenylenoxyds, welches nur in Form des Doppelmoleküls $C_6H_4<^{O}_{O}>C_6H_4$ erhalten werden kann. Da das Aethylenoxyd existirt, so lassen die früheren, in der Ebene des Papiers entworfenen Symbole einen Grund für diese Verschiedenheit nicht erkennen. In den Formeln:

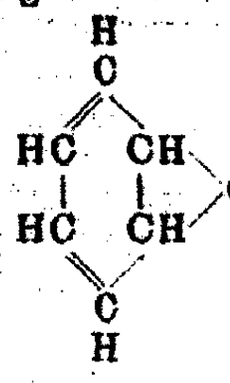


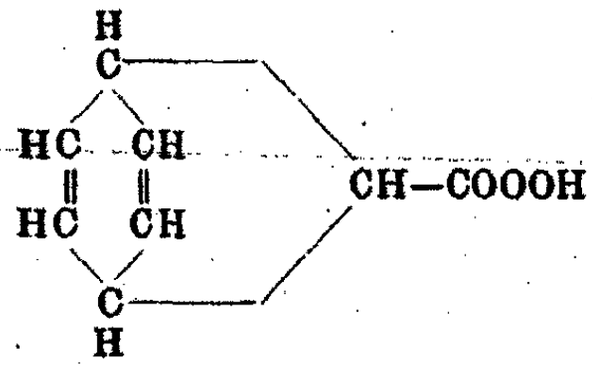


liegt nichts, was einen derartigen Unterschied verständlich macht. Allein die Sachlage ändert sich, wenn wir räumliche Formeln zu Hülfe nehmen. Um ein Beispiel zu wählen, lassen Sie uns die von Baeyer aufgestellte Hypothese über das Benzol betrachten. Das Modell seiner sogen. »centrischen« Benzolformel, welches ich Ihnen vorlege, zeigt, dass der Raum, welcher hier einem Sauerstoffatom zwischen zwei in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatomen offen steht, um mehr als die Hälfte kleiner ist, als beim Aethylenoxyd. Es erscheint als nothwendige Consequenz, dass ein Sauerstoffatom, wenn es, wie doch thatsächlich der Fall, im Stande ist, die 2 Kohlenstoffatome des Aethans zu verbinden, nicht in den so viel kleineren Raum gezwängt werden kann, welchen ihm hier die Valenzen zweier benachbarten Benzol-Kohlenstoffatome gestatten. — Ich will mich mit dieser Betrachtung in keiner Weise über die Baeyer'sche Benzolformel aussprechen — dies um so weniger, als mein berühmter Lehrer seine Untersuchungen über das schwierige Problem noch nicht abgeschlossen hat. Ich wollte nur zeigen, dass die räumlichen Formeln uns Gesichtspunkte auch über die hier berührte Frage eröffnen, an welche früher kaum gedacht werden konnte.

Das Phenylenoxyd (sowie die entsprechende Schwefelverbindung) sind nach Graebe's Untersuchungen wohl sicher als nicht existenzfähig anzusehen. Dagegen hat vor einiger Zeit Curtius eine Beob-

achtung mitgetheilt, welche, allerdings auf anderem Gebiete, ein abweichendes Ergebniss in Aussicht zu stellen scheint. Durch Einwirkung von Diazoessigäther auf Benzol erhielt er unter Stickstoffentwicklung ein Isomeres der Phenylessigsäure, welchem man, nach seiner Bildung, geneigt sein möchte, die Formel:





zuzuschreiben. Ob diese Constitution der Säure in Wahrheit zukommt, ist freilich noch nicht ermittelt. Unter allen Umständen verdient die Substanz — abgesehen von dem Interesse, welches einem so merkwürdigen Körper von vornherein gesichert ist — auch vom Standpunkte der Stereochemie in besonderem Maasse Beachtung. —

Sehr gering sind unsere Kenntnisse über die Stereochemie des Schwefels. Es muss auffallen, dass ein Aethylensulfid $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!S$ nicht existirt, sondern nur in polymerer Form erhalten werden kann, während doch das Aethylenoxyd beständig ist. Erinnert man sich gleichzeitig an die auffallende Aehnlichkeit, welche zwischen Thiophen und Benzol, sowie allen ihren correspondirenden Derivaten besteht; bedenkt man ferner, dass im Thiophen ein Schwefelatom zwei CH-Gruppen vertritt; und erwägt man endlich, dass nach dem früher Gesagten die Grösse, bezw. Wirkungssphäre des Sauerstoffatoms von derselben Ordnung ist, wie die eines Kohlenstoffatoms —; so wird man zu der Vermuthung gedrängt, dass die Dimensionen des Schwefelatoms oder seiner Wirkungssphäre erheblich grössere seien, als diejenigen des Sauerstoffatoms, und dass dies die beschriebenen Erscheinungen veranlasse. Wenn diese Vermuthung eine Anzahl von Erscheinungen zu erklären vermag, so ist andrerseits nicht zu übersehen, dass manche Bedenken gegen dieselbe erhoben werden können; so namentlich fordert die Analogie des

Furfurans und des Thiophens zu einem Einwande heraus. Hier scheinen ein Sauerstoff- und ein Schwefelatom die gleichen Functionen zu haben. Diesem jedenfalls beachtenswerthen Einwande ist freilich eine entscheidende Bedeutung nicht zuzusprechen. Denn Furfuran und Thiophen zeigen thatsächlich eine unvergleichlich geringere Aehnlichkeit mit einander, als Benzol und Thiophen; und doch ist der Unterschied zwischen den Formeln C_6H_6 und C_4H_4S offenkundig ein viel grösserer als der, welcher zwischen den Symbolen C_4H_4S und C_4H_4O besteht.

Wenn Sie, meine Herren, am Schlusse dieser Betrachtungen zu dem Ergebnisse kommen, dass wir von dem Ziele einer allgemeinen Stereochemie der Elemente noch durch eine unübersehbare Strecke getrennt seien, so wollen Sie doch andererseits nicht verkennen, dass ein grosses und allgemein wichtiges Ergebniss schon jetzt als dauernde Errungenschaft angesehen werden kann: wir dürfen mit den Atomen nicht mehr wie mit materiellen Punkten rechnen, sondern sind gezwungen, ihre Dimensionen in Betracht zu ziehen, und wir können über die relativen Grösseenverhältnisse derselben schon jetzt, wenn auch nur in bescheidenem Maasse, Vorstellungen gewinnen. Schon die Erkenntniss, dass bei doppelter Bindung die freie Rotation aufgehoben ist, führt mit aller Bestimmtheit zu der Annahme, dass die Dimensionen des Kohlenstoffatoms selbst von einer Grösse sind, welche im Vergleiche zur Entfernung der Atome keinenfalls vernachlässigt werden darf. Stellen Sie das Kohlenstoffatom durch einen Punkt dar, von welchem sich 4 Valenzen in den Raum erstrecken, so würde für die Aethylen-Bindung das [tetraëdrisch gedachte] Bild resultiren:

Ein solches ist aber nur bei der groben und gänzlich unhaltbaren Vorstellung verständlich, dass die Valenzen dem entsprechen, was wir in unseren Modellen durch Drähte ausdrücken. Unmöglich können wir annehmen, dass Kräfte unter einem Winkel auf einander wirken. Stellen wir uns aber das Kohlenstoffatom dar durch einen Körper von endlichen Dimensionen, an dessen Oberfläche die Valenzen liegen, so fallen diese Schwierigkeiten hinweg. In welcher Weise dies weiter zu verfolgen ist, bleibt der Zukunft vorbehalten. Es ist Ihnen bekannt, dass Aemilius Wunderlich in seiner gedankenreichen Abhandlung: Configuration organischer Moleküle eine Vorstellung über den räumlichen Bau des Kohlenstoffatoms entwickelt hat. Einige Jahre später haben Riecke und ich einen ähnlichen Versuch unternommen. Noch andere Forscher haben

in letzter Zeit wiederholt analoge Ziele verfolgt. Ein abschliessendes Urtheil über die eine oder andere dieser Hypothesen zu fällen, dazu reicht das vorliegende Material nicht aus. Dass aber überhaupt derartige Versuche auf Grund eines wenn auch bescheidenen experimentellen Materials möglich erscheinen, das wird man als einen Fortschritt betrachten dürfen, welcher noch vor Kurzem ausserhalb unseres Gesichtskreises lag.

Jedoch — die Zeit drängt zum Schlusse. Wie in so vielen Gebieten, hat auch in dem heut behandelten die Chemie eines Elementes ganz vorzugsweise als fruchtbares Versuchsfeld gedient: des Kohlenstoffs. Im Vergleich mit dem, was über die Stereochemie dieses Grundstoffs ermittelt worden ist, tritt das bei anderen Elementen gefundene weit zurück. Und so werden wir denn auch, indem wir auf die Errungenschaften dieser neuesten chemischen Forschungsmethode blicken, dankbar vor allem uns Derer erinnern, welchen wir die Theorie des Kohlenstoffatomes verdanken. Diese aber ist uns durch Forschungen geworden, die weit älter sind als die epochemachenden Entdeckungen Le Bel's und van 't Hoff's. Wir gedenken in Verehrung des grossen Denkers, mit dessen Namen die Valenztheorie für alle Zeiten unlösbar verknüpft ist — welchen in feierlicher Weise zu ehren unsere Gesellschaft so eben im Begriff steht: August Kekulé's.

Aber auch die Lehre von der Werthigkeit der Grundstoffe konnte nicht entstehen, ohne das Vorausgehen der Typentheorie, welche in den Meisterarbeiten A. W. Hofmann's über die substituirten Ammoniake ihre kräftigste Stütze gefunden hat.

Wohl dürfen wir die Männer glücklich preisen, welchen vergönnt ist, noch in voller Kraft stehend die Früchte der Saaten zu ernten, welche sie einst in jugendlicher Arbeit ausgestreut haben. Den Einen dieser Meister haben wir das Glück, an der Spitze der Geschäfte unseres Vereins, zugleich als den Präsidenten dieses Abends, in unserer Mitte zu sehen. Es ist unmöglich, dass die Deutsche chemische Gesellschaft irgend einen Schritt der Weiterentwicklung thue, ohne dankerfüllt auf den Mann zu blicken, welchem sie mehr als irgend einem anderen ihr erfolgreiches Wirken und ihren Weltruf verdankt. So werden wir denn auch am heutigen Abend — da der Versuch der von dem Vorstande neu angeregten »zusammenfassenden Vorträge« in unserer Gesellschaft zum ersten Male unternommen wird — nicht auseinandergehen wollen, ohne den Gefühlen innigster Verehrung für unseren Präsidenten Ausdruck zu geben. Möge es der Deutschen chemischen Gesellschaft vergönnt sein, noch viele Jahre unter seinen ruhmvollen Auspicien zu blühen und zu gedeihen!

---

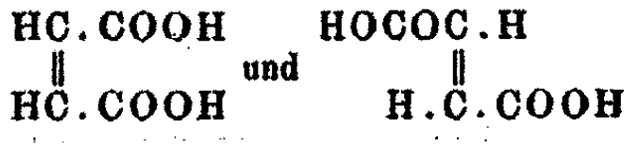
86. C. A. Bischoff: Beiträge zur Theorie der Anhydridbildung der substituirten Bernsteinsäuren.

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

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Die theoretischen Ueberlegungen, welche mich veranlassten, das in den folgenden Abhandlungen geschilderte Gebiet der substituirten Bernsteinsäuren einer eingehenden Bearbeitung zu unterziehen, wollte ich ursprünglich erst nach Beendigung der ganzen Untersuchung mittheilen. Ich sehe mich indess durch die letzte Publication der HHrn. Auwers und V. Meyer[1]) veranlasst, schon jetzt die Grundzüge mitzutheilen, da es mir nicht unwahrscheinlich ist, dass die Genannten aus ihren Resultaten zu ähnlichen Schlüssen kommen werden, wie ich dieselben schon jetzt zu ziehen im Stande bin. Dem Wunsche der HHrn. Auwers und V. Meyer, etwas über die Anhydrisirung der substituirten Bernsteinsäuren zu erfahren, kann ich jedenfalls, wie die eine der folgenden Abhandlungen zeigt, entgegenkommen.

Ich möchte hierbei vorausschicken, dass es der Aeusserung dieses Wunsches nicht bedurft hätte, da ich mir selbst über die grosse Bedeutung gerade der Anhydridfrage von vornherein klar war und, wie die folgenden Entwickelungen zeigen werden, gerade diese Frage den Ausgangspunkt meiner theoretischen Betrachtungen bildet. Für heute beschränke ich mich auf die Besprechung der Anhydride der Fumarsäure-, Bernsteinsäure- und Lävulinsäurereihe. In Bezug auf die erste Gruppe kennen wir die Anschauungen von Hrn. Anschütz[2]). Der Umstand, dass Fumar- und Maleïnsäure beide als solche, aber nur in einer Anhydridform existiren, dass wir von der Pyrocinchonsäure und Xeronsäure nur die Anhydride kennen, kann vom Standpunkt der räumlichen Anschauung offenbar am besten so erklärt werden, dass einmal durch die von Hrn. Wislicenus betonte Configuration der Molekeln eine Annäherung der Carboxylgruppen stattfindet, wie sie in den beiden Formeln:



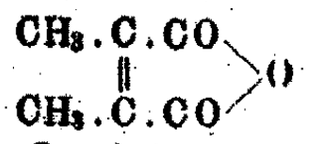
ihren Ausdruck findet. Zweitens aber ist unverkennbar der Einfluss der Methyl- und Aethylgruppen. Man deutet denselben offenbar so am richtigsten, dass man annimmt, der Ersatz von Wasserstoffatomen

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 102.

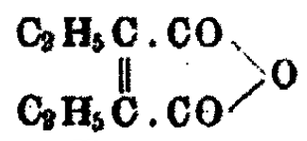
[2]) Ann. Chem. Pharm. 254, 179.

durch diese Gruppen bedingt eine weitere Annäherung der Carbonylgruppen aneinander, welch' letztere offenbar zusammenhängt mit der Verringerung der Entfernung der beiden doppelt mit einander gebundenen Kohlenstoffatome. Daraus kann gefolgert werden, dass der von den Hydroxylgruppen beanspruchte Platz innerhalb der Molekel nicht mehr vorhanden ist und dieselben zur Abspaltung von Wasser veranlasst werden.



Pyrocinchonsäure

und



Xeronsäure.

Auch der Umstand, dass alle Bemühungen, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Voit anstellte, die isomere Pyrocinchonsäure zu gewinnen, vergeblich waren, kann aus der obigen Annahme erklärt werden. Ganz ähnliche Ueberlegungen ergeben sich für die Stilbengruppe, wie demnächst Hr. Walden mittheilen wird. Letzterer ist zur Zeit mit der Aufarbeitung des zweiten Diparanitrostilbens beschäftigt, welches sich neben dem von Hrn. Strakosch[1]) untersuchten hochschmelzenden Paradinitrostilben als niedriger schmelzendes Isomere bei der Ueberführung reinen Paranitrobenzylchlorids in das substituirte Stilben bildet.

Haben wir bei den Homologen der Maleïnsäure den Einfluss der zwei Methyl- und Aethylgruppen auf die Wasserabspaltung kennen gelernt, so zeigt uns ein anderer Fall, dass auch beim Ersatz einer Methylgruppe durch eine Aethylgruppe innere Anhydrisirung veranlasst werden kann. Mein Freund M. Conrad[2]) hat früher nachgewiesen, dass sich Lävulinsäure unzersetzt destilliren lässt und ich selbst war in der Lage zu zeigen, dass auch die α- und die β-Methyllävulinsäuren[3]) sich analog verhalten. Dagegen hat mein Freund L. T. Thorne[4]) die merkwürdige Erfahrung gemacht, dass die α-Aethyllävulinsäure beim Destilliren eine Molekel Wasser verliert und in ein Lacton übergeht. Späterhin wurden allerdings von L. Wolff (Ann. Chem. Pharm. 229, 249) Beobachtungen mitgetheilt, dass auch die Lävulinsäure bei sehr langsamer Destillation in lactonartige Körper übergeht, ebenso wie das Acetylproduct der Säure (vgl. Bredt, Ann. Chem. Pharm. 236, 225).

Trotzdem aber bleibt meiner Meinung nach der Unterschied der Ketonsäuren jedenfalls rücksichtlich der Leichtigkeit der Wasserabspaltung, des zeitlichen und quantitativen Verlaufes bestehend. Die für

---

[1]) Diese Berichte VI, 328.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 188, 222.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 206, 321, 332.
[4]) Journal of the chemical Society 39, 336.

die genannten Körper geltenden Constitutionsformeln lassen den Grund dieser Verschiedenheit absolut nicht erkennen:

I. Lävulinsäure: $CH_3.CO.CH_2.CH_2COOH$.

II. α-Methyllävulinsäure: $CH_3.CO.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.COOH$.

III. β-Methyllävulinsäure: $CH_3CO.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2COOH$.

IV. α-Aethyllävulinsäure: $CH_3.CO.CH_2.\underset{\displaystyle CH_2\\ \displaystyle CH_3}{\underset{|\\|}{CH}}.COOH$.

Denkt man sich aber die »Pseudoformen« mit der Gruppe $HO.C=C-$ in ähnlicher Weise räumlich gelagert, wie dies Wislicenus für die γ-Oxysäuren bezw. die Lactone wahrscheinlich gemacht hat, so wird die Aehnlichkeit der Fälle mit denen der Fumarsäurereihe evident:

I.
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ HC=C-OH \\ | \\ HC-COOH \\ | \\ H \end{array}$$

II.
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ HC=C-OH \\ | \\ HC-COOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

III.
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3C=C-OH \\ | \\ HC-COOH \\ | \\ H \end{array}$$

IV.
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ HC=C-OH \\ | \\ HC-COOH \\ | \\ CH_2-CH_3 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ HC=C \\ | \quad >O \\ HC-C=O \\ | \\ CH_2-CH_3. \end{array}$$

Im Falle IV. ist dann der Zuwachs der Methylengruppe gegenüber II. die Ursache, dass eine Annäherung der mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome eintritt, als deren Folge die Wasserabspaltung anzusehen ist. Ausserordentlich nahe liegt nun die Ausdehnung dieser Betrachtung auf die Bernsteinsäuren. Enthalten doch gerade diese den hier wichtig erscheinenden Complex:

$$\begin{array}{l} | \\ -C-COOH \\ | \\ -C-COOH \\ | \end{array}$$

Der Schluss, welcher aus diesen Erörterungen gezogen werden kann, ist der Beweisführung durch das Experiment zugänglich. Die Anhydridbildung muss um so leichter erfolgen, je grösser die Anzahl, oder je grösser der Atomcomplex der für Wasserstoff eintretenden Gruppen ist. In wie weit die bis jetzt angestellten Versuche eine Uebereinstimmung mit dieser Forderung zeigen, ist aus der Abhandlung: »Ueber Umlagerungen und Anhydridbildung der substituirten Bernsteinsäuren« ersichtlich. Bei den geometrisch-isomeren Säuren wird der Fall allerdings complicirt durch die Umlagerungen, welche bei der Anhydrisirung durch Hitze stattfinden. Analoge Verhältnisse finden wir bei den Imiden und Anilderivaten, welche insbesondere bei den *a*-Dimethylbernsteinsäuren studirt sind. Giebt man nun zu, dass der Ersatz von Wasserstoff durch Alkylgruppen eine Verkürzung der relativen Abstände der Kohlenstoffatome von einander zur Folge hat und dass desswegen die Hydroxylgruppen sich zur Abspaltung von Wasser gezwungen sehen, so drängt sich die Frage auf, ob letztere nicht dadurch bedingt ist, dass die betreffenden Atome Wasserstoff und Hydroxyl bei der intermolecularen Bewegung sich gegen einander stossen und dann unter Vereinigung zu HOH reagiren. Diese Stösse werden mit der Zunahme der Energie (äussere Wärmezufuhr) zahlreicher, und damit im Einklang steht die Beobachtung, dass die Anhydridbildung sich bei Temperaturen vollzieht, die je nach der Anordnung der in der Säuremolekel vorhandenen Reste wechseln. Wie weit hier der Einfluss des Druckes reicht, soll später erörtert werden, wenn die für diese Untersuchung mit besonders günstigen Eigenschaften ausgestatteten benzylirten Bernsteinsäuren eingehender erforscht sind.

---

87. C. A. Bischoff: Ueber die Aufhebung der freien Drehbarkeit von einfach verbundenen Kohlenstoffatomen.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Die Verfolgung des in der vorhergehenden Abhandlung angedeuteten Gedankenganges hat eine wichtige Consequenz. Es tritt nämlich die Frage auf: was geschieht, wenn unter den erwähnten Verhältnissen die Alkylgruppen gegeneinander stossen? Offenbar werden sie dann in ihren Schwingungen irritirt, mit andern Worten: es ist anzunehmen, dass die Häufung der Alkylgruppen die Schwingungen einschränkt. Veranschaulicht man sich dieses an Modellen,

so kommt man zu der Wahrnehmung, dass hierbei unter gewissen Umständen zwei Systeme, die man seither als frei drehbar (rotationsähnlich) um eine Axe angenommen hat, nur noch bis zu einer gewissen Grenze drehbar sind (rückläufige Bewegungen). Configurationen, welche nach den seitherigen Anschauungen identisch sind, weil sie durch einfache Drehung des einen Systems gegen das andere ineinander übergeführt werden konnten, sind hier nicht mehr identisch, sondern stellen Configurationssymbole für zwei Körper dar, welche sich in ihren Eigenschaften in ähnlicher — vielleicht nicht ganz so prägnant hervortretender — Weise, wie geometrisch isomere Verbindungen von einander unterscheiden müssen. Man kommt so zu dem Begriff einer neuen Art von Isomerie, welche eine ähnliche ist, wie sie sich Riecke und V. Meyer bei der Aufstellung ihrer geistreichen Hypothese über die Dipole gedacht haben. Während aber die Genannten das Hauptgewicht für die Aufhebung der »freien Drehbarkeit« auf den chemisch-differenten Charakter und die daraus resultirende Anziehung der betreffenden substituirenden Radicale legen, sehe ich den Hauptgrund in der Raumerfüllung der Radicale und in der durch diese bedingten Verkürzung der Entfernung der Kohlenstoffatome von einander. Am Modell, welches man am besten in der Weise herstellt, dass man festen Draht so zusammenlöthen lässt, wie die Axen eines Tetraëders zu denken sind, erkennt man ohne weiteres, dass, sofern die Drehbarkeit der einzelnen Tetraëderaxen an den gemeinschaftlichen Berührungsstellen durch Zuhilfenahme von Hülsen erreicht wird, eine sehr geringe Verkürzung der die einfache Bindung darstellenden Axen genügt, um z. B. für eine Aethyldimethylbernsteinsäure auch bei gleicher Reihenfolge der Radicale am asymmetrischen Kohlenstoffatom zwei Formen zu fixiren. Die lebendige Kraft der Eigenbewegung der Atome innerhalb der Molekel genügt hier nicht, um den Widerstand zu überwinden, welcher sich der Drehung der einen Form in die andere durch den Anprall der Atomcomplexe aneinander entgegensetzt. Wird Energie zugeführt, dann können die Stösse so lebhaft werden, dass der Widerstand überwunden und unter Vergrösserung der Entfernung der Kohlenstoffatome von einander (unter dem Einfluss der Wärme) der Uebergang der einen Form in die andere sich vollzieht: chemisch ausgedrückt: »Umlagerung in der Wärme«. Hier hätten wir also Fälle, bei welchen dynamische Verhältnisse die Existenz von seither nicht vermutheten Isomerien voraussehen liessen und ich möchte für diese Isomeriefälle den Namen einführen, welchen Herr Geheimrath N. N. Beketow vorgeschlagen hat, als ich die gegebenen Erläuterungen am 29. Dezember a. St. auf dem VIII. Congress russischer Naturforscher in St. Petersburg gelegentlich meines Vortrages über die trisubstituirten Bernsteinsäuren zur Erklärung der bei diesen Säuren gemachten Beobachtungen herbeizog: dynamische Isomerie.

Die aus meinen Ueberlegungen gezogenen Schlüsse haben zur Voraussetzung, dass die fünf als Schwingungscentren gedachten Kohlenstoffatome (in den Figuren I und II mit 1, 2, 3, 4, 5 bezeichnet) so in einer Ebene liegen, dass die Schwingungsaxen 1—2, 2—3, 3—4, 4—5 zu einander wie die Seiten eines Pentagons geneigt sind. Denkt

Fig. I.

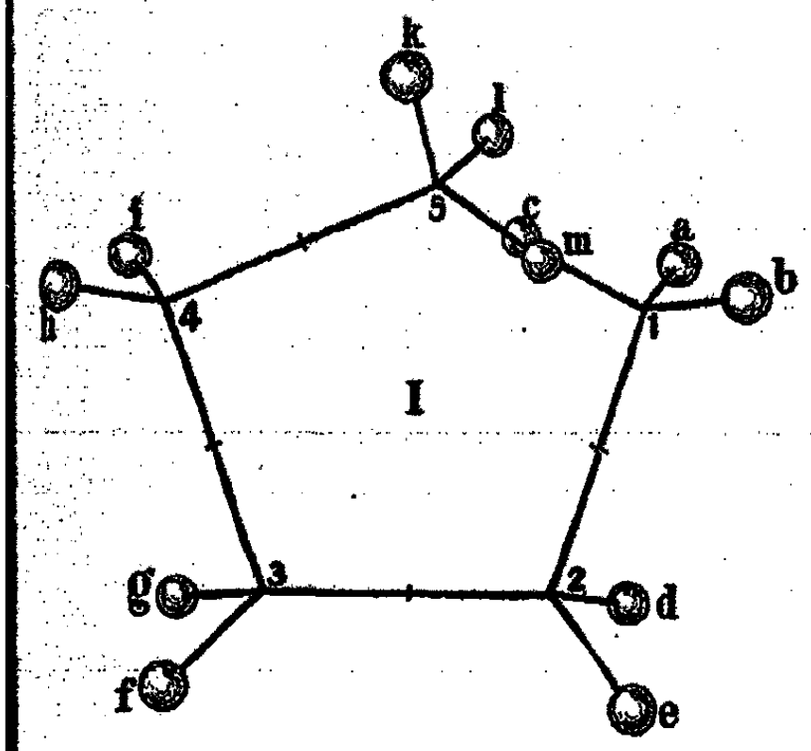


Fig. II.

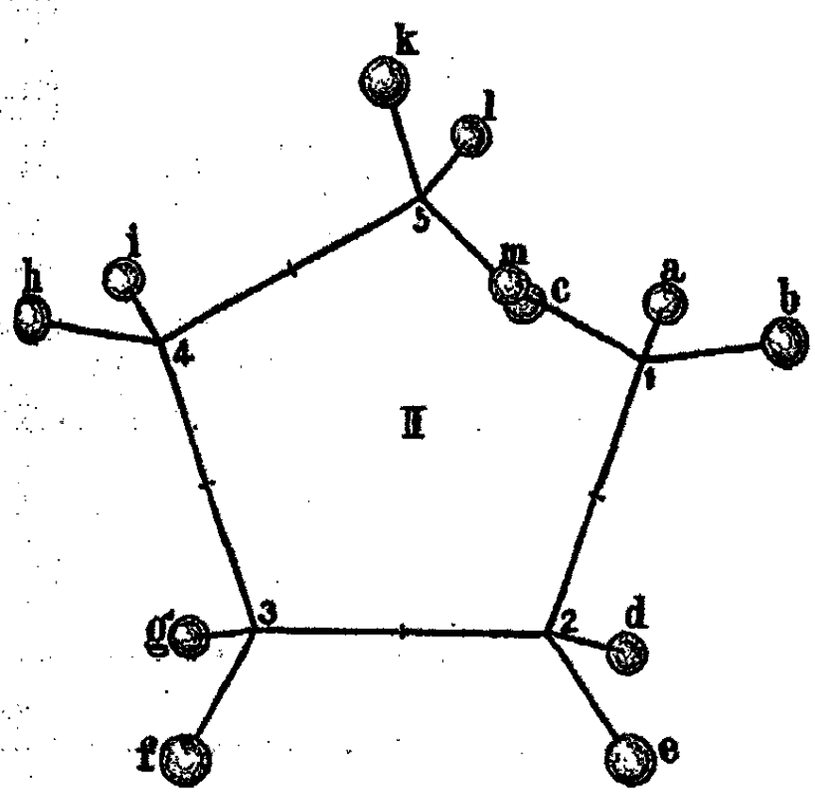


Fig. III.

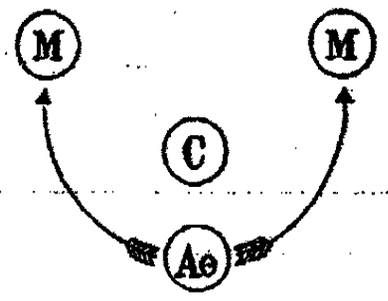
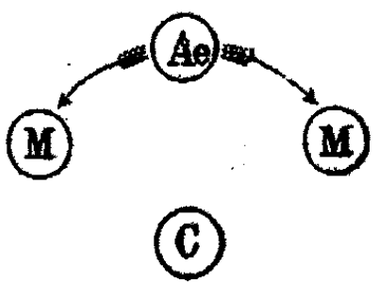


Fig. IV.

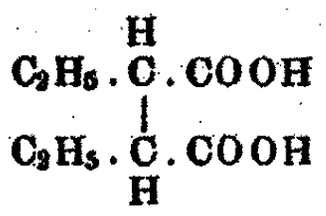


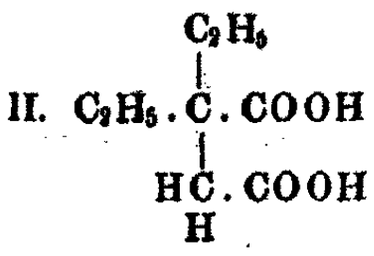
man sich die mit Buchstaben bezeichneten Kugeln als Wasserstoff, so stellen die beiden Symbole zwei Schwingungsphasen des symmetrischen Aethylmethyläthans dar: in Fig. I *c* hinter *m*; II: *m* hinter *c*. Er-

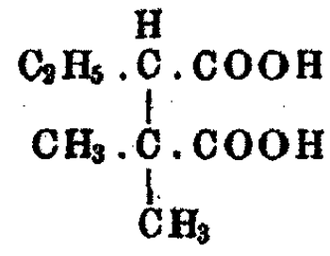
setzen wir *e* oder *d*, *f* oder *g* durch Carboxyle, so haben wir die geometrisch isomeren Aethylmethylbernsteinsäuren. Substituiren wir für *g* oder *f* und für *e* ein Carboxyl, aber für *d* ein Methyl: so erhalten wir (unabhängig vom Einfluss des asymmetrischen Kohlenstoffatomes) die beiden Symbole für die dynamisch-isomeren Aethyldimethylbernsteinsäuren. Letztere, von der Seite in Fig. III und IV dargestellt, lassen erkennen, dass im Falle III Aethyl (Ae) zwischen den beiden Methylgruppen (M, M) schwingend entfernt von Carboxyl (C) ist, im Falle IV Aethyl, dem Carboxyl nahe, eine längere Schwingungsbahn zwischen den beiden Methylen besitzt. Der Deutlichkeit wegen sind die übrigen für diesen Fall nicht wichtigen Gruppen in der Zeichnung weggelassen. Welche der beiden im Folgenden erwähnten Aethyldimethylbernsteinsäuren dem Symbol III und welche Nr. IV entspricht, kann zur Zeit mit Sicherheit nicht angegeben werden.

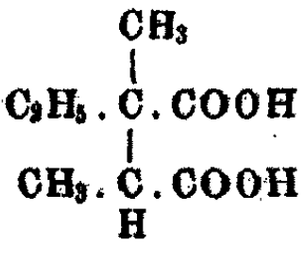
Ich gehe nun dazu über, die beobachteten Isomeriefälle zu besprechen, welche die Veranlassung zu den mitgetheilten Ueberlegungen waren.

Ich hatte früher darüber berichtet, dass bei der Verseifung des Aethylbutenyltricarbonsäureesters ausser den beiden nach der van 't Hoff'schen Theorie erwarteten symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren (von mir als »Para«- und »Anti«- bezeichnet) noch eine dritte gut krystallisirende Säure aufgefunden wurde. Letztere gab bei der Analyse Zahlen, welche ebenfalls sehr gut für die Formel $C_8H_{14}O_4$ stimmten. Die Substanz zeigte einen andern Schmelzpunkt, andere Krystallformen als die genannte Para- und Antisäure und schien kein Gemisch der beiden Isomeren darzustellen. Um zunächst dem Einwand zu begegnen, dass hier, statt der symmetrischen Diäthyl-, asymmetrische oder Aethyldimethylbernsteinsäure vorläge:

I. 

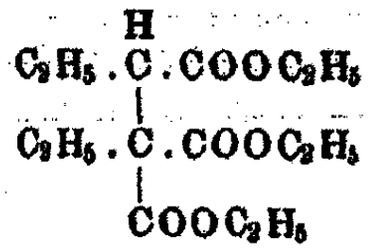
II. 

III. 

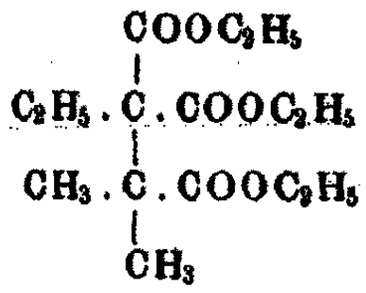
IV. 

habe ich die zu den Säuren II und III führenden Reactionen durchgeführt, während allerdings die Säure Nr. IV bis jetzt fehlt. Letztere scheint mir indess von keiner Bedeutung für diese Frage zu sein, da

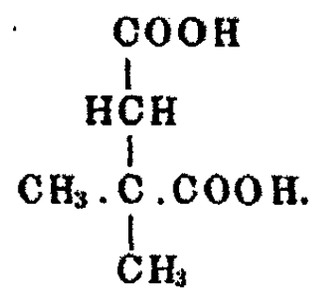
man ganz eigenthümliche Umlagerungen annehmen musste, wenn sich diese Säure aus Aethylbutenyltricarbonsäureester bilden sollte:



Nach meinen Versuchen (s. u.) ist die Annahme, die Säure sei nach der Formel II zusammengesetzt, ausgeschlossen. In Betreff der Säure III aber waren eigenartige Beobachtungen gemacht worden. Ich hatte zuerst Herrn Mintz beauftragt, den Isobutenyltricarbonsäureester zu äthyliren:



Die Reaction verlief anscheinend normal. Die Analyse dieses dreibasischen Esters gab allerdings etwas zu niedrige Werthe, aber wir hatten früher auch bei anderen hochsiedenden dreibasischen Estern ähnliche Erfahrungen gemacht und schritten daher zur Verseifung. Aus dem Säuregemisch — denn ein solches lag unzweifelhaft vor — liess sich am leichtesten zuerst eine Säure vom Schmelzpunkt 137° isoliren und das war derselbe Schmelzpunkt, den wir bei der dritten Diäthylbernsteinsäure beobachtet hatten [1]). Bei der Analyse stellte sich jedoch heraus, dass die neue Säure um C_2H_4 ärmer war, als nach ihrer Entstehung aus dem obigen Ester erwartet werden konnte. Bei eingehender Untersuchung und Aufarbeitung grösserer Mengen gelang es dann, die Identität dieser Säure mit der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 139—140°) nachzuweisen:



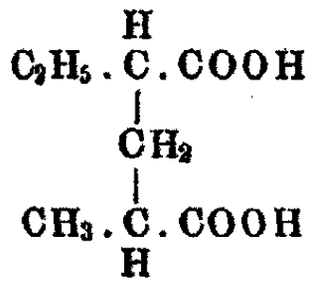
Die Erklärung dieser Erfahrungen ist offenbar darin zu suchen, dass der Isobutenyltricarbonsäureester nicht vollständig äthylirt war. Aehnliche Erfahrungen haben wir in der Folge wiederholt zu machen

[1]) Diese Berichte XXI, 2109.

Gelegenheit gehabt. Es wurde nun der umgekehrte Weg eingeschlagen: Malonsäureester zuerst äthylirt und dann der Rest des Bromisobuttersäureesters eingeführt. Hier entstand der erwartete Ester, dessen Formel oben steht. Bei der Verseifung resultirte jedoch hier keine Säure vom Schmp. 137 bzw. 139 bis 140°, sondern wir erhielten zu unserer grossen Ueberraschung zwei neue isomere Säuren, welche die Schmp. 105° und 63° besassen. Von einer Identificirung mit der dritten symmetrischen Diäthylbernsteinsäure konnte daher keine Rede sein und letztere blieb unerklärt. Unerklärlich war aber ferner das Auftreten einer zweiten Aethyldimethylbernsteinsäure. Wohl enthält diese Säure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, aber die deswegen zu erwartenden beiden Isomeren müssen nach allem, was wir über derartige Substanzen aus zahlreichen Fällen wissen, optisch activ sein, gleiche Schmelzpunkte und gleiche Löslichkeit besitzen, und das war hier nicht der Fall.

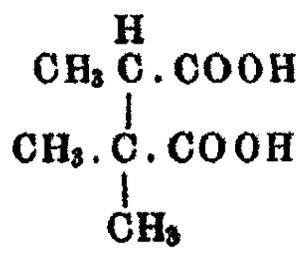
Der nächste Einwand, den ich mir stellte und in meiner letzten Publikation[1]) schon andeutete, war der, dass hier gar keine Bernsteinsäure vorlag, sondern die eine Modification als eine substituirte Glutarsäure aufzufassen sei. Mit dieser Annahme würde man aber zu folgenden Schlüssen kommen:

1. Aethylmethylglutarsäure, von der nach den neuesten Erfahrungen Zelinsky's an den symmetrischen Dimethyl- und Diäthylglutarsäuren zwei Isomere existiren müssen, müsste bei 105° oder bei 63° schmelzen.

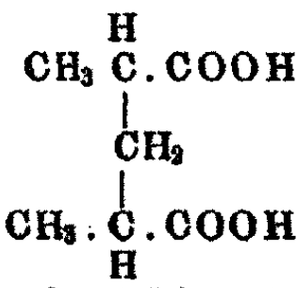


2. Die dritte s-Diäthylbernsteinsäure müsste dann mit einer der beiden identisch sein, sie schmilzt aber bei 137°.

3. Es müssten bei der Darstellung der Trimethylbernsteinsäure die beiden Dimethylglutarsäuren[2]) entstehen:



Schmp. 105°.



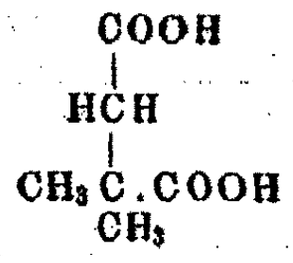
Schmp. 128° und Schmp. 102 bis 104°.

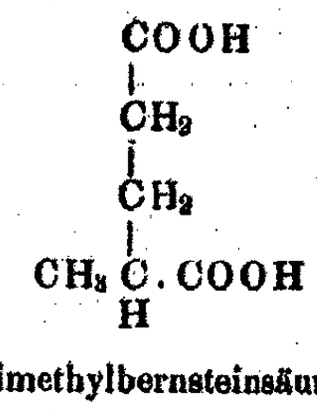
---

[1]) Diese Berichte XXII 3180.

[2]) Vgl. Zelinsky, diese Berichte XXII 2826.

4. Findet eine analoge Reaction beim Isobutenyltricarbonsäureester selbst statt, so war hier neben as. Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140° I) zu erwarten α-Methylglutarsäure (Schmp. 76° II).





5. Es durften die beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren Schmp. 105 und Schmp. 63° nicht durch einfache Reactionen in einander überführbar sein, da man bis jetzt noch nie den Uebergang einer Bernsteinsäure in eine Glutarsäure und umgekehrt die Verwandlung einer Glutarsäure in eine Bernsteinsäure beobachtet hatte.

Die Forderung des ersten Satzes, die Synthese der Aethylmethylglutarsäure haben wir noch nicht durchgeführt, doch ist dieselbe nach Verständigung mit meinem Freunde M. Guthzeit auf dem von diesem vorgeschlagenen Weg aus dem Carboxyglutaconsäureester in Angriff genommen.

Der 2. Punkt zerfällt in sich aus den sub 1 und 2 gemachten Schmelzpunktsangaben.

Ueber die Ergebnisse der Erforschung des 3. Punktes ist das Nähere unten bei der Trimethylbernsteinsäure mitgetheilt. In Betreff des vierten Schlusses schien es zunächst, als ob derselbe in der That den gemachten Beobachtungen entspräche. Ich erwähne, dass lange Zeit, in Folge der Arbeit von Tate[1]), die bei 74° schmelzende Säure als asymmetrische Dimethylbernsteinsäure galt, bis Leuckart[2]) die letztere aus Malonsäureester darstellte und ihren Unterschied von der Tate'schen Säure nachwies. Was war nun die Tate'sche *as*-Dimethylbernsteinsäure? Der Schmelzpunkt lag sehr nahe dem der α-Methylglutarsäure[3]) (76°) und ich glaube in der That, dass Tate's Säure nichts anders als diese war. Wir konnten indess bei der Wiederholung der Versuche lediglich Leuckart's Angaben, die ja später schon durch Barnstein wie Levy und Engländer bestätigt worden sind, wiederum bekräftigen, da wir die α-Methylglutarsäure (Schmp. 76°) in keiner Fraction aufzufinden vermochten.

Bedenkt man aber, dass Tate seiner Zeit den Bromisobuttersäureester nach der alten Methode (Erhitzen unter Druck) dargestellt

---

[1]) Inaug.-Diss., Würzburg 1882.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2344.
[3]) Wislicenus und Limpach, Ann. Chem. Pharm. 192, 134.

hatte und über die Reinheit desselben keine Angaben macht, so kann man sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, es sei der gebromte Ester Tate's wesentlich α-Bromisobuttersäureester gewesen, was durch die Entstehung der β-Methylglutarsäure ohne weiteres erklärlich wird.

Am einfachsten war endlich der Punkt 5 aufzuklären und wie wir weiter unten mittheilen, gelingt in der That die Ueberführung der beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren in einander auf demselben Weg, auf welchem ich die geometrisch isomeren Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren in einander verwandelt habe: Die höher schmelzende geht beim Erhitzen für sich unter Anhydridbildung glatt in die niedrig schmelzende über; die niedrig schmelzende wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre in die hochschmelzende zurückverwandelt. Allerdings ist der quantitative Verlauf hier insofern ein anderer, als sich früher als bei den Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren ein Gleichgewichtszustand herstellt. Anderweitige Zersetzungsproducte, Gase u. s. f. sind aber auch hier nicht zu beobachten.

Meine Theorie lässt die Existenz analoger Verhältnisse für die Propyldimethyl-, Isopropyldimethyl- und Benzyldimethylbernsteinsäure voraussehen. Die Versuche über die beiden ersteren sind noch nicht so weit gediehen, dass darüber berichtet werden kann, dagegen haben wir die bei der Benzyldimethylbernsteinsäure gemachten Erfahrungen weiter unten zusammengestellt.

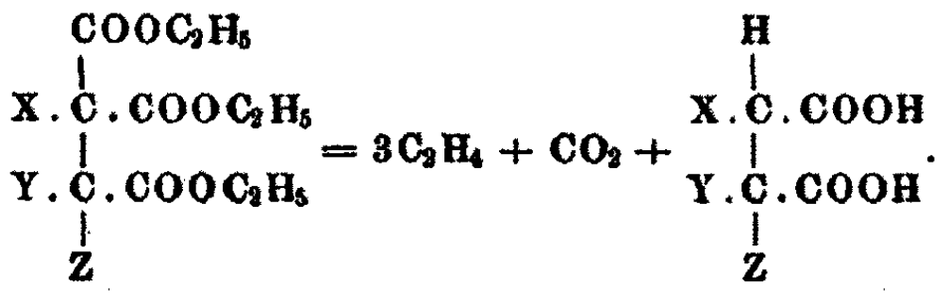
Die weitere Verfolgung der erwähnten dynamischen Verhältnisse wird sich zunächst zu erstrecken haben auf die experimentelle Prüfung durch Synthesen von Pinakonen, einbasischer Säuren, Oxysäuren und Ketonen, welche an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zwei Methyl- und eine Aethylgruppe gebunden enthalten. Ferner hoffe ich auch über die Ursachen der Umlagerungen näheres zu erfahren. Die in den letzten Tagen bei der Synthese des Propyl- und Isopropylisobutenyltricarbonsäureesters gemachten Erfahrungen in Bezug auf den quantitativen Verlauf der Bildung der beiden Körper lassen sich ebenfalls sehr gut durch die entwickelte Theorie erklären, wie ich demnächst weiter ausführen werde.

88. C. A. Bischoff: Uebersicht der Methoden zur Gewinnung von mono-, di- und trisubstituirten Bernsteinsäuren aus Malonsäureester.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Die von mir früher ausgearbeitete Methode der Darstellung der Bernsteinsäure aus Malonsäureester[1]) lässt sich mit Erfolg ausdehnen auf die Gewinnung der mono-, symmetrisch und asymmetrisch di-, sowie der trisubstituirten Bernsteinsäuren. Da aus Versuchen, die ich früher schon gemeinschaftlich mit Voit[2]) und Hjelt mitgetheilt habe, hervorging, dass die symmetrischen Dimethyl- und Diäthyl-Bernsteinsäuren in zwei isomeren Modificationen existiren, welche durch die Structurtheorie nicht erklärt werden können, schien es mir nöthig zuzusehen, ob auch bei anderen Substitutionsproducten der Bernsteinsäure ähnliche Verhältnisse obwalten. Es war zu diesem Behufe nothwendig, auch einige der früheren Arbeiten nachzumachen und bei der Aufarbeitung der Säuren möglichst quantitativ zu verfahren, um schliesslich mit Sicherheit sagen zu können, wie viele Isomeren werden nach meiner Methode erhalten? Die zweite, leichtere Aufgabe war die, festzustellen, ob die so erhaltenen Säuren unter gewissen Umständen eine sogenannte Umlagerung erleiden.

Die Methode, welche ich im Verein mit mehreren Schülern zur Lösung des ersteren Problems ausgearbeitet habe, besteht in Folgendem: Sämmtliche bei der Rectification der als Ausgangsmaterial dienenden substituirten Aethenyltricarbonsäureester erhaltenen Fractionen wurden mit Schwefelsäure (ein Theil concentrirte Säure und ein Theil Wasser, zwei Theile Ester) in Rundkolben am Steigrohr mittelst eines cylindrischen Asbestluftbades so lange auf 150—170° C. erhitzt, bis eine Probe der Reactionsmasse in Alkali ohne Rückstand löslich war. Die Verseifung wurde meist nach sehr kurzer Zeit erreicht. Der chemische Process bestand hierbei lediglich in der Abspaltung von Kohlensäure und Aethylen:



[1]) Ann. Chem. Pharm. 214, 44.

[2]) Diese Berichte XX, 2988, XXI, 2090, XXII, 389.

Das Reactionsproduct, das manchmal durch kleine Kohlenpartikelchen dunkel gefärbt war, wurde mit suspendirtem Baryt bis zur vollständigen Ausfällung der Schwefelsäure digerirt. Dann wurde heiss filtrirt und der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, zuletzt mit Aether extrahirt. Die vereinigten Filtrate wurden abdestillirt, die mit den Wasserdämpfen übergegangene Säuremenge durch Titration in einem aliquoten Theile des Destillates ermittelt und dabei constatirt, dass keine einzige der erhaltenen Bernsteinsäuren in nennenswerther Menge mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die zurückgebliebene concentrirte wässrige Lösung schied in den meisten Fällen im Exsiccator farblose Krystallmassen aus, die dann der fractionirten Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln unterworfen wurden. Hierbei boten einige Säuregemische unbeschreibliche Schwierigkeiten. Andere wiederum gaben Oele, welche nur nach sehr langem Verweilen in der Kälte, oder im Vacuum zum Krystallisiren gebracht werden konnten.

Eine Modification der soeben beschriebenen Verseifungsmethode musste bei den benzylsubstituirten Bernsteinsäuren angewendet werden, da die benzylirten Aethenyltricarbonsäureester durch Säuren nur sehr schwierig verseift werden. Hier bediente ich mich nach den bei der Dibenzylenmalonsäure gemachten Erfahrungen [1]) des alkoholischen Kalis. Nach vollendeter Verseifung wurde neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt, angesäuert, bis Tropäolinreaction eintrat und sodann zunächst die ausgeschiedenen rohen Säuren getrennt und die Filtrate mit Aether ausgezogen. Da die mit Aether bis zur Erschöpfung behandelten Salzmassen beim Erhitzen keinen Gehalt an organischer Substanz erkennen liessen, so war anzunehmen, dass auch hier die quantitative Gewinnung aller überhaupt entstandenen organischen Säuren geglückt war.

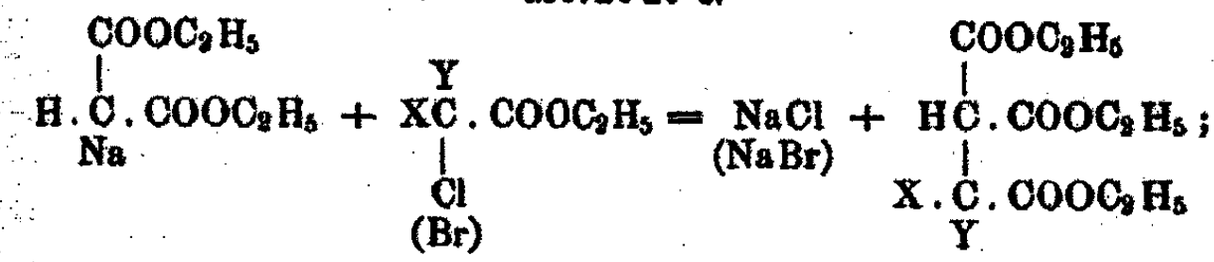
Zur Lösung der zweiten Frage, der eventuellen Umlagerung, wurden drei Versuchsreihen angestellt: 1. wurden die Säuren im Oelbad auf die Temperatur erhitzt, bei welcher sie Anhydride bilden, das Wasser abdestillirt, das zurückbleibende Anhydrid lange Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten, dann durch Destillation rectificirt und durch Erhitzen mit Wasser in die Säure zurückverwandelt; ich nenne die hierbei vorgekommenen Umlagerungen solche »durch Anhydrisirung«; 2. wurden die Säuren im Einschmelzrohr auf dieselbe Temperatur erhitzt, so dass das bei der Dissociation eventuell gebildete Wasser nicht entweichen konnte, und 3. wurden die Säuren mit Salzsäure (spec. Gew. 1.1452) im Einschmelzrohr auf die unten speciell angegebenen Temperaturen erhitzt. Da das Erhitzen mit Wasser unter Druck in ähnlichem Sinne wirkte, aber zur vollständigen Umlagerung eine viel grössere Zeit erforderlich ist, so wurde diese

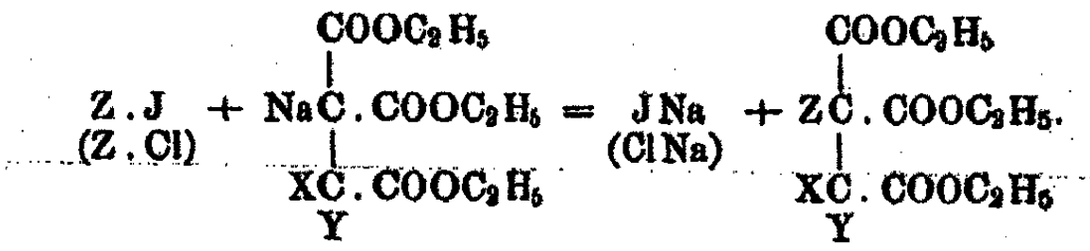
[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 100.

Methode nur in wenigen Fällen angewendet. Ich nenne deswegen die hierher gehörige Umlagerung der Kürze wegen »durch Erhitzen mit Säuren«.

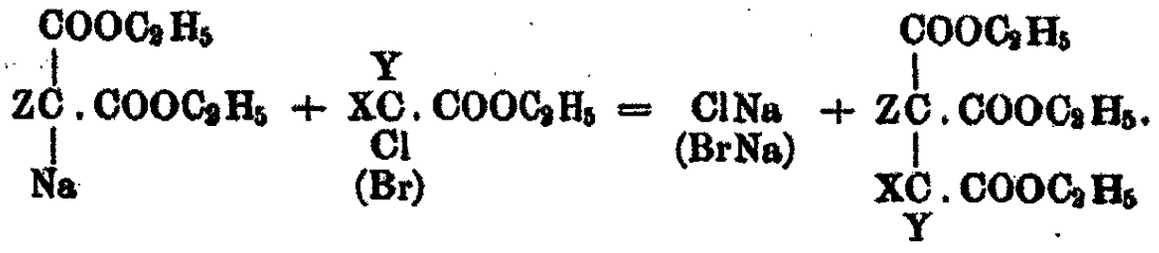
Die Gewinnung der dreibasischen Ester vollzog sich nach folgenden Gleichungen:

Methode I.





Methode II.



Da von vornherein nicht zu entscheiden war, ob die auf den beiden Wegen erhaltenen Ester wirklich identisch sein würden, habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Assistent Walden die corrigirten Siedepunkte, specifischen Gewichte und Brechungsexponenten, letztere im Abbe'schen grossen Totalrefractometer bestimmt.

Ich gehe nun zu der Beschreibung der einzelnen Versuche über, möchte zuvor aber meinem Privatassistenten Hrn. G. Ludwig meinen besten Dank für seine werthvolle Hilfe abstatten.

89. C. A. Bischoff und A. von Kuhlberg: Ueber Methyl-, Aethyl- und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

I. Aethenyltricarbonsäureester, $HC(COOC_2H_5)(CH.COOC_2H_5)_2$

(aus Natriummalonsäureester und Chloressigester).

Bei Anwendung von 46 g Natrium trat neutrale Reaction nach 2stündigem Erwärmen im Wasserbade ein.

Ausbeute: 181 g zwischen 265—285° aufgefangen, corr. Siedepunkt 278.3° C.

d = spec. Gewicht bei 20° reducirt auf Vacuum und Wasser von 4°: 1.0952.

n = Brechungsvermögen bei 20° für D: 1.4315.

D = Dispersionablesung: 36.7.

Die Verseifung, welche lediglich zu der bekannten Bernsteinsäure führte, ist früher [1]) schon beschrieben worden.

II. Propenyltricarbonsäureester, $H.C(COOC_2H_5)(CH.COOC_2H_5)_2$

CH_3

(aus Natriummalonsäureester und α-Brompropionsäureester (Siedepunkt 160—165°)).

Bei 20 g Natrium nach einstündigem Kochen neutrale Reaction.

Ausbeute: 141.5 g zwischen 260—272° aufgefangen, corr. Siedepunkt 270.3° C.

d (wie oben) = 1.0698; n = 1.4288; D = 36.7.

Die Verseifung zu Methylbernsteinsäure = Brenzweinsäure ist früher [2]) schon beschrieben worden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 214, 44.

[2]) loc. cit. S. 57.

III. Methyläthenyltricarbonsäureester, $CH_3C(COOC_2H_5)(CH_2COOC_2H_5)_2$

(aus Natriummethylmalonsäureester und Chloressigester).

Neutrale Reaction bei 12 g Natrium nach kurzem Erwärmen.

Ausbeute: 48 g zwischen 265—280° C. (dreimalige Rectification), corr. Siedepunkt 273.5° C.

d = 1.0770; n = 1.4311; D = 36.4.

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	7.7	7.6 pCt.
C	55.4	55.3 »

Verseifung mit Schwefelsäure. Hauptmenge:

Methylbernsteinsäure, Schmp. 112°. Geringe Mengen von Bernsteinsäure.

IV. Methyläthenyltricarbonsäureester

(aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und Jodmethyl [1]).

Bei 6.3 g Natrium nach 20 Stunden noch nicht neutral.

Zur Neutralisirung verbraucht 5.0 ccm $\frac{n}{1}$ Salzsäure. Es war also 0.115 g Natrium nicht umgesetzt worden.

Ausbeute (dreimalige Rectification mit Zincke'schem Thermometer ganz im Dampf): (b = 765.4 mm).

240—265°: 4 g	277—279°: 4.6 g	288—290°: 2.3 g
265—267°: 0.4 g	279—280°: 5.0 g	290—300°: 2.2 g
267—270°: 1.2 g	280—282°: 2.3 g	300—310°: 3.6 g
270—273°: 1.2 g	282—284°: 2.8 g	über 310°: 3.0 g
273—275°: 1.2 g	284—286°: 1.7 g	40.1 g
275—277°: 2.7 g	286—288°: 1.9 g	

Corr. Siedepunkt 273.5°.

d = 1.0767; n = 1.4311.

Analyse:

	Theorie	Gefunden	
H	7.7	7.6	7.5 pCt.
C	55.4	55.1	55.1 »

Verseifung: I. Fraction: 240—280°: Methylbernsteinsäure, Schmp. 112°.

[1]) Diese Berichte XXI, 2113.

II. Fraction: 280—290°: Methylbernsteinsäure, Schmp. 112° (geringe Menge höher schmelzender Krystalle, Schmp. 120—123°).

III. Fraction: 290—320°: Gemenge von Methylbernsteinsäure und Bernsteinsäure.

V. Methyläthenyltricarbonsäureester

(aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und Chlormethyl).

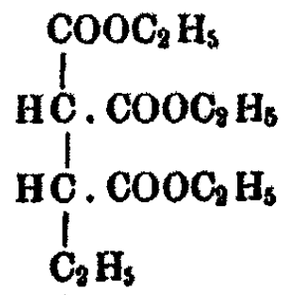
Bei 6.1 g Natrium nach 27stündigem Kochen noch alkalisch, verbraucht 21 ccm $\frac{n}{1}$ Salzsäure = 0.483 g Natrium. Es waren also nur 5.6 g in Reaction getreten.

Ausbeute (nach dreimaliger Rectificirung mit Zincke'schem Thermometer ganz im Dampf): bei 777.5 mm:

240—260°: 5.5 g	274—276°: 3.5 g	280—282°: 1.0 g
260—270°: 4.0 g	276—278°: 4.7 g	282—285°: 0.7 g
270—272°: 3.0 g	278° : 5.0 g	285—295°: 3.0 g
272—274°: 2.5 g	278—280°: 1.2 g	34.1 g

Verseifung: Methylbernsteinsäure (Hauptmenge) und Bernsteinsäure, die am besten durch Benzol getrennt werden.

VI. Butenyltricarbonsäureester,



(aus Natriummalonsäureester und α-Brombuttersäureester).

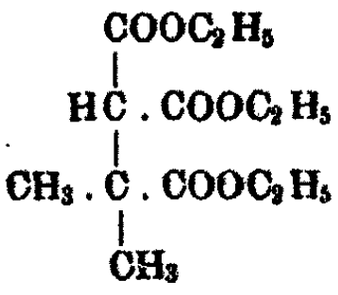
Bei 46 g Natrium nach einstündigem Kochen neutral.

Ausbeute: 377 g zwischen 272—279° bei 761.1 mm, corr. Siedepunkt 278.0°.

d = 1.0583; n = 1.4321; D = 36.5.

Verseifung [1]): Aethylbernsteinsäure, Schmp. 98° C.

VII. Isobutenyltricarbonsäureester,



(aus Natriummalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester).

Bei 46 g Natrium nach 9stündigem Kochen neutral.

[1]) Diese Berichte XXII, 1818.

Ausbeute nach dreimaliger Rectification bei 767.0 mm:

210—220°:	7.0 g	270—275°:	78.5 g
220—230°:	6.5 g	275—277°:	92.0 g
230—240°:	6.5 g	277—279°:	44.0 g
240—250°:	9.0 g	279—281°:	19.0 g
250—260°:	8.5 g	281—283°:	17.0 g
260—265°:	3.0 g	dazu noch zwischen	
265—270°:	35.0 g	270—280°:	10.0 g
			336.0 g

Corr. Siedepunkt 277.3°.

d = 1.0607; n = 1.4325; D = 36.6.

Verseifung mit Schwefelsäure:

I. Fraction: 200—220°: Schmelzpunkt des Krystallgemisches: 120—130°. Trennung durch Wasser: a) erste Ausscheidungen: Schmp. 137—140°, daraus isolirt as. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 140°; b) aus den Mutterlaugen geringe Mengen: Schmelzpunkt ungefähr 118—124°.

II. Fraction: 220—240°: Krystallgemisch: Schmp. 110—125°. A) Trennung durch Wasser: a) Schmp. 135—137° (daraus die as. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 140°; b) Schmp. 112—119°, aus letzterer Fraction konnten durch Benzol Antheile vom Schmp. 99—112° isolirt werden. Denselben Schmelzpunkt zeigten die aus den letzten wässrigen Mutterlaugen von A ausgeschiedenen Antheile.

III. Fraction: 240—270°: Systematische Trennung mit Chloroform und Ligroïn, Benzol und Wasser ergab zuletzt, d. h. nachdem die Schmelzpunkte der Gemische sich nicht mehr änderten oder die Mengen durch die Zerlegung in die vielen Fractionen zu gering wurden: a) as. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 140° und b) Antheile, die leichter löslich waren und zwischen 118—125° der Hauptmenge nach schmolzen.

IV. Fraction, 270—284°: Schmelzpunkt der rohen Krystalle: 120—130°, daraus as. Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 140°. Die leichter löslichen Antheile zeigten die Schmelzpunkte 133—135—137°.

Bei Neudarstellungen des Esters wurden die Intervalle, innerhalb welcher die einzelnen Fractionen aufgefangen wurden, andere gewählt. Die daraus isolirten Säureantheile zeigten aber wesentlich dieselben Erscheinungen wie sie sub I—IV beschrieben sind.

Obwohl alle Mutterlaugen bis zum letzten Tropfen aufgearbeitet wurden, konnten wir die Methylglutarsäure (Schmp. 76°) nicht finden. Die Natur der in den Antheilen, Schmp. 112—119° und 118—125°, enthaltenen Säure hoffen wir noch aufklären zu können.

VIII. Aethyläthenyltricarbonsäureester, $C_2H_5C(COOC_2H_5)_2.CH.COOC_2H_5$

(aus Natriumäthylmalonsäureester und Chloressigester).

Bei 23 g Natrium neutrale Reaction nach sehr kurzer Zeit.

Ausbeute: b = 748.5 mm:

220—250°:	32 g
250—270°:	42.8 g
270—290°:	57.8 g
	132.6 g

Corr. Siedepunkt 281.8° C.

d = 1.0690; n = 1.4341; D = 36.7.

Verseifung mit Schwefelsäure: Aethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 98°, in allen drei Fractionen in steigender Menge.

IX. Aethyläthenyltricarbonsäureester

(aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und Jodäthyl).

Bei 4.6 g Natrium sofort neutrale Reaction.

Ausbeute: 33 g zwischen 275—290° bei 755 mm.

Corr. Siedepunkt 281.3°.

d = 1.0656; n = 1.4338.

Analysen:

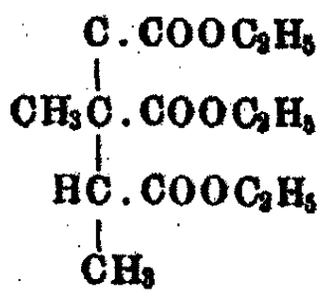
	Theorie	Gefunden	
H	8.0	7.8	7.8 pCt.
C	56.9	57.0	56.8 »

Verseifung mit Schwefelsäure: Aethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 98°.

90. C. A. Bischoff und E. Voit: Ueber die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

X. Methylpropenyltricarbonsäureester,



(aus Natriummethylmalonsäureester und α-Brompropionsäureester).

Neutrale Reaction bei 11.5 g Natrium nach vierstündigem Kochen.

Ausbeute: 27 g zwischen 270 und 280°, aufgefangen bei 757 mm mit Zincke'schem Thermometer ganz im Dampf.

Sdp. corr. 279.0°; d = 1.0668; n = 1.4329; D = 36.4.

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.0	7.9	8.0 pCt.
C	56.9	56.3	56.9 »

Verseifung mit Schwefelsäure: symmetrische Paradimethylbernsteinsäure, Schmp. 194°, und symmetrische Antidimethylbernsteinsäure, Schmp. 120° [1]).

XI. Methylpropenyltricarbonsäureester

(aus Natriumpropenyltricarbonsäureester und Jodmethyl).

Ausbeute: 15 g zwischen 276° und 279 g bei 2.3 g Natrium.

Sdp. corr. 278.8; d = 1.0655; n = 1.4334. Analyse siehe Ann. Chem. Pharm. 234, 62.

Die Verseifung dieses Esters mit Salzsäure ergab erstens die früher schon erwähnte Paradimethylbernsteinsäure[2]):

	Theorie	Gefunden I.	Gefunden II.		Molekulargewicht nach Raoult: Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
H	6.77	6.95	6.85	pCt.			
C	49.32	49.15	49.03	»	146	135	133

Der Schmelzpunkt der Säure lag, je nachdem das Oelbad langsam oder rasch erhitzt wurde, zwischen 186 und 190°. War das Bad auf 180—185° vorgewärmt, so ergab sich der Schmelzpunkt bei 194° (vergl. Otto und Rössing) [3]).

---

[1]) Diese Berichte XXII, 389.
[2]) Diese Berichte XXII, 2990.
[3]) Diese Berichte XX, 2731.

Zweitens wurden aus der Mutterlauge obiger Säure concentrisch gruppirte prismatische Nadeln von lebhaftem Glasglanze und vollkommener Durchsichtigkeit erhalten, welche senkrecht auf ihrer Längsrichtung eine vollkommene Spaltung zeigten: die Antidimethylbernsteinsäure:

	Theorie	Gefunden I.	II.		Molekulargewicht Berechnet	Gefunden I.	II.
H	6.77	6.74	6.85	pCt.			
C	49.32	48.94	49.14	»	146	144	151

Die Säure schmilzt bei 120° C. und ist in kaltem Wasser weniger als in heissem löslich. Bei 14° lösen 100 Theile Wasser 30 Theile Säure. In Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform ist sie schon in der Kälte reichlich löslich, weit mehr in der Wärme; sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast nicht in Ligroïn.

Die wässrige Lösung der Säure giebt, mit Ammoniak neutralisirt, auf Zusatz von Eisenchlorid einen gelbrothen, von Kupfersulfat einen grünblauen flockigen Niederschlag. Baryum-, Zink-, Magnesium-, Kobalt- und Nickelsalze erzeugen keine Fällung.

Die aus den Carbonaten gewonnenen Baryum- und Zinksalze stellen dünne, krystallwasserhaltige Blättchen dar, welche sich in heissem Wasser schwerer lösen als in kaltem.

Das Calciumsalz ist in kaltem Wasser unlöslich und enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 100—105° entweichen.

Ber. für $C_6H_8O_4Ca + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	16.36	16.77 pCt.
Ca	18.18	18.12 »

Das Silbersalz ist ein schweres, am Licht veränderliches, in Wasser unlösliches Pulver.

Ber. für $C_6H_8O_4Ag_2$		Gefunden
Ag	60.00	59.94 pCt.

Der Aethylester, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.0315 bei 15° gegen Wasser gleicher Temperatur.

Analyse des vacuumtrockenen Präparates:

Theorie für $C_{10}H_{18}O_4$		Gefunden
H	8.91	8.94 pCt.
C	59.41	50.94 »

Derselbe destillirt unter Luftdruck bei 221—222° als farbloses Liquidum, die Analysen des Destillates gaben aber zu niedrige Werthe, was wohl auf eine theilweise Dissociation in Aether und Anhydrid zurückzuführen ist.

Bei der Bestimmung der Dampfdichte nach der V. Meyer-schen Methode der Luftverdrängung wurden folgende Zahlen erhalten:

b = 752 mm; t = 17°; v = 22.9 ccm bei 0.1000 g.

Hieraus Dichte = 3.66; Molekulargewicht 105.5 statt 202 (berechnet). Hierbei (Temperatur des Bleibads 330°) war offenbar eine Spaltung in Anhydrid eingetreten, wie denn eine geringe Menge undeutlicher Krystalle beim Abkühlen abgeschieden wurden. In Bezug auf die Eigenschaften der von Otto und Zelinsky auf anderen Wegen dargestellten Dimethylbernsteinsäuren verweisen wir auf die in diesen Berichten erschienenen Abhandlungen.

Anhydrisirung und Umwandlung der beiden Dimethylbernsteinsäuren ineinander.

Als die Parasäure auf 200° erhitzt wurde, spaltete dieselbe Wasser ab, Kohlensäure war nicht nachzuweisen. Setzte man das Erhitzen nun so lange fort, als noch Wasser wegging, so wurde beim Erkalten eine krystallinische Masse erhalten, die unter vorherigem Erweichen bei 87° schmolz. Es war dies das Gemisch der Anhydride zweier Säuren, denn bei der Umsetzung mit Wasser wurde, wie früher schon mitgetheilt, zunächst die Parasäure Schmp. 194° regenerirt, dann aber aus der Mutterlauge die Antisäure Schmp. 120° ausgeschieden. Eine Zerlegung des Anhydridgemisches war nicht zu bewerkstelligen. Die so erhaltene Umwandlungssäure zeigte folgende Zusammensetzung.

	Ber. für $C_6H_{10}O_4$	Gefunden I.	II.
H	6.77	6.81	6.69 pCt.
C	49.32	48.88	49.29 »

Die Säure war also identisch mit der oben beschriebenen Antisäure. Die Umwandlung der Parasäure in die Antisäure war insofern zeitlich verfolgbar, als

8 g Parasäure nach 1 stündigem Erhitzen 6.6 g Para- und 1.2 g Antisäure
8 g » » 4 » » 5.4 g » » 2.5 g »
8 g » » 8 » » 1.0 g » » 7.0 g »

ergaben. In allen drei Fällen zeigte das Anhydrid den früher angegebenen Schmelzpunkt 87°. Das gleiche Anhydrid wurde durch Erhitzen reiner Antisäure gewonnen und gab dann lediglich diese bei der Umsetzung mit Wasser. Das Anhydrid ist offenbar identisch mit dem von Otto und Rössing durch Behandeln der Antisäure mit Acetylchlorid dargestellten Körper.

	Ber. für $C_8H_8O_3$	Gefunden I.	II.
H	6.25	6.31	6.30 pCt.
C	56.27	56.10	56.16 »

Das Anhydrid der Parasäure, aus dieser, wie Otto und Rössing angeben, mittelst Acetylchlorid dargestellt, schmolz bei 38° und liefert mit Wasser lediglich Parasäure. Zur Ueberführung der Antisäure in die Paramodification wurden 2 g mit 20 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.452 14 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 180—190° erhitzt. Druck war beim Oeffnen des erkalteten Rohres nicht vorhanden. Bei der fractionirten Krystallisation wurden 1.4 g Parasäure (Schmp. 194°) gewonnen, d. h. 70 pCt. der angewandten Antisäure.

Imide der beiden Dimethylbernsteinsäuren.

10 g Antisäure, mit wässerigem Ammoniak neutralisirt, wurden auf dem Wasserbade eingedampft; der so erhaltene Syrup erstarrte nach mehrtägigem Stehen über Natronkalk zu einer glasigen Masse. Als diese der Destillation unterworfen wurde, entwich Wasser und Ammoniak, und bei etwa 300° destillirte ein wasserklares Oel über. Letzteres erstarrte schon in der Vorlage und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 106°.

	Berechnet für das Imid, $C_6H_9O_2N$,	Gefunden I.	II.	III.	
H	7.09	7.21	7.08	—	pCt.
C	56.69	56.47	56.56	—	»
N	11.02	—	—	11.51	»

Das Imid bildet dünne, concentrisch angeordnete Nadeln (aus Benzol) oder flache, sechsseitige Tafeln (aus Wasser oder Aether). In Ligroïn ist dasselbe sehr schwer, in Aether schwer, in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol und Wasser leicht löslich. Mit Kalilauge gekocht, zersetzte es sich. Aus der Salzlösung konnte die Antisäure, und zwar ausschliesslich diese, isolirt werden.

Das Imid der Parasäure konnte nicht auf demselben Wege gewonnen werden. Es resultirten hierbei Krystalle, welche zwischen 70 und 102° schmolzen, durch fractionirte Krystallisation aus Aether und aus Wasser nicht getrennt werden konnten, und bei der Zersetzung hauptsächlich Anti-, neben geringen Mengen Parasäure lieferten. Es war also hier dieselbe Umlagerung wie bei der Anhydridbildung eingetreten.

Das der Parasäure zugehörige Imid, welches nur diese Säure zurücklieferte, konnte dagegen auf folgendem Wege erhalten werden: 10 g Paradimethylbernsteinsäurediäthylester wurden mit der vierfachen Menge alkoholischen Ammoniaks im Rohr auf 120° erhitzt. Nach 10 Stunden war keine Einwirkung bemerkbar; nun wurde bei 0° trockenes Ammoniakgas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet und weitere 10 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten hatten sich kleine Krystalle ausgeschieden. Die ganze Masse wurde eingedampft, mit

Aether gewaschen, dann gelinde erwärmt; durch Auskochen mit Benzol wurde ein in strahligen Krystallen anschiessender farbloser Körper erhalten, welcher bei 78° schmolz. In Bezug auf Löslichkeit verhielt er sich ähnlich wie das Antiimid. Er war jedoch das gesuchte Paraimid, da er ausschliesslich Parasäure lieferte.

Analyse des Paradimethylbernsteinsäureimids:

	Ber. für $C_6H_9O_2N$	Gefunden I.	II.	
H	7.09	7.17	—	pCt.
C	56.69	56.53	—	»
S	11.02	—	10.94	»

Anile und Anilide der α-Dimethylbernsteinsäuren.

Die Antisäure lieferte beim Erhitzen mit 2 Mol. Anilin direct das Anil, $CH_3.CH.CO > NC_6H_5$ / $CH_3.CH.CO$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
H	6.40	6.36	9.55	—	pCt.
C	70.94	71.20	71.06	—	»
N	6.90	—	—	7.10	»

Zur Darstellung desselben wurde so lange erhitzt, bis Anilin zu destilliren begann. Die rohe Krystallmasse wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Körper schmolz bei 146°, war leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, viel schwerer in Wasser. Er schied sich in Form feiner Nädelchen ab.

Die analoge Behandlung der Parasäure lieferte ein Anil vom Schmelzpunkt 126°.

	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
H	6.40	6.66	6.58	—	pCt.
C	70.94	71.40	71.03	—	»
N	6.90	—	—	1.24	»

Diese Substanz, dem Antisäureanil sehr ähnlich, war ein Gemisch, welches sich zwar durch fractionirte Krystallisation nicht trennen liess, aber beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung (wässerige wirkte nicht ein) nach dem Ansäuern der Salzsäure Anti- und Parasäure zu gleichen Theilen lieferte. Also auch hier hatte eine partielle Umlagerung stattgefunden.

Zur Darstellung der Anilide wurden beide Säuren zunächst in die Chlorüre übergeführt und letztere als zwischen 186 und 197° siedende ölige Flüssigkeiten erhalten. Beide Chlorüre lieferten aus-

schliesslich die ihnen zugehörige Säure. Oberhalb 197° dagegen ging das Parachlorür in Antichlorür über.

Durch Umsetzung der Chlorüre mit Anilin in ätherischer Lösung wurden nach dem Wegwaschen des salzsauren Anilins mittelst heissen Wassers, durch Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol die beiden Anilide in Form kleiner, schneeweisser Nadeln erhalten. Beide lösten sich in Aether, Eisessig und den gebräuchlichen Mineralsäuren und wurden aus den Lösungen durch Wasser unverändert ausgeschieden.

$$CH_3CH.CONHC_6H_5$$
$$|$$
$$CH_3C.H.CONHC_6H_5$$

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$		Gefunden Anti			Para			
		I.	II.	III.	I.	II.	III.	
H	6.76	6.69	6.56	—	6.69	6.89	—	pCt.
C	72.97	73.21	72.86	—	72.81	72.95	—	»
N	9.46	—	—	9.56	—	—	9.29	»

Der Schmelzpunkt des Antianilides lag bei 222°, der des Paraderivates bei 235°. Nach der Spaltung mit alkoholischem Kali im Rohr (6—8 Stunden bei 120°) konnten die Ausgangssäuren zurückgewonnen werden. Eine Umlagerung hatte also nicht stattgefunden.

---

91. C. A. Bischoff und E. Voit: Ueber die Beziehungen der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zur Pyrocinchonsäure.

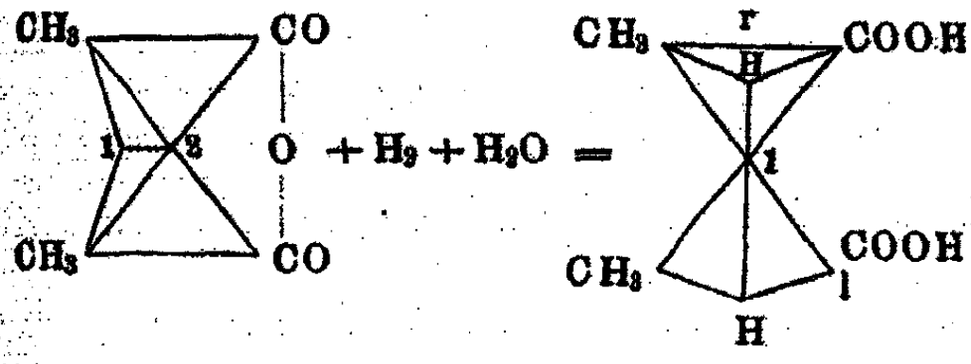
(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

Die Angaben Otto's und Beckurt's[1]), dass aus der Pyrocinchonsäure, wenn man dieselbe reducirt, eine Butancarbonsäure vom Schmelzpunkt 194° und Aethylmethylmalonsäure vom Schmelzpunkt 120° entstehe, haben Otto und Rössing später dahin berichtigt, dass die zweite Säure dieselben Beziehungen zur ersten aufweise, wie sie bei der von Leuckart zuerst isolirten zweiten s-Dimethylbernsteinsäure neuerdings von uns klar gestellt worden sind. Dass Rach früher nur die hochschmelzende Reductionssäure aufgefunden hatte, ist offenbar auf die relativ geringen Mengen Pyrocinchonsäure zurückzuführen, welche ihm seiner Zeit zur Verfügung gestanden haben. Wir halten

[1]) Diese Berichte XVIII, 841.

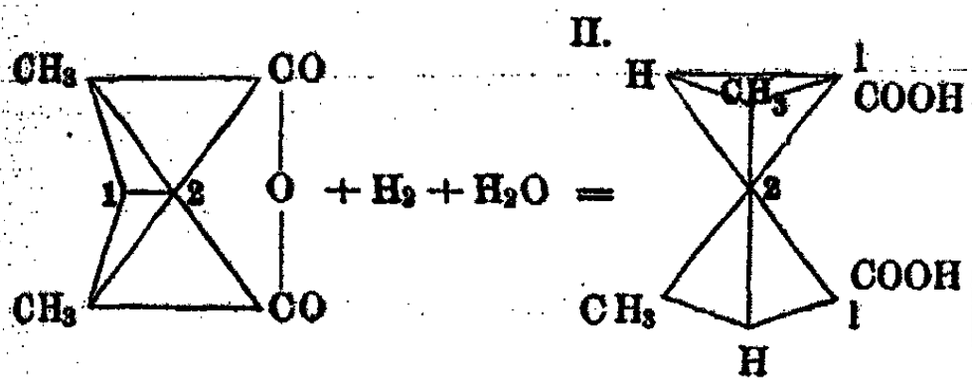
es nunmehr durch die neueren Arbeiten von Otto und Rössing für sicher bewiesen, dass bei der Reduction der Pyrocinchonsäure die beiden s-Dimethylbernsteinsäuren entstehen und finden diesen Vorgang vollständig im Einklang mit der Wislicenus'schen Theorie, wie folgende Schemata klar machen:

I.

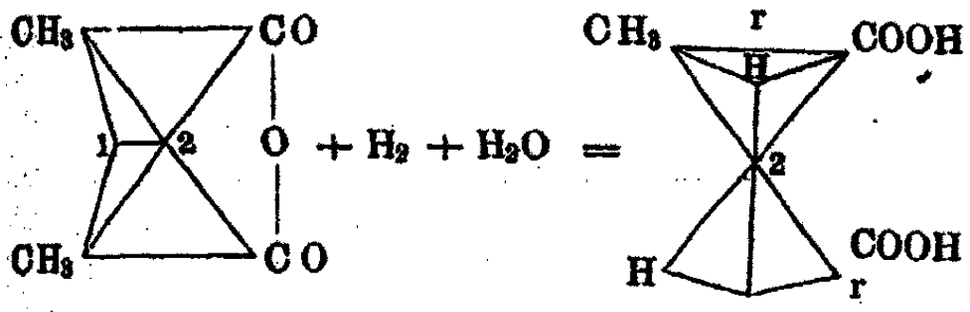


Antisäure.

II.

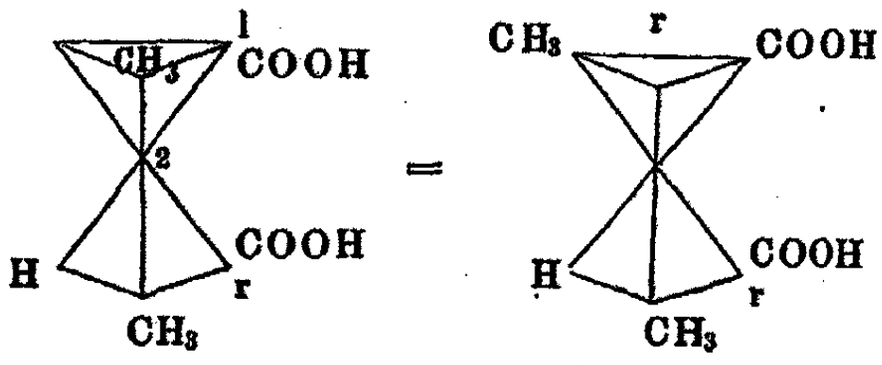


III.



Parasäure.

Im letzteren Falle wandert offenbar in dem hypothetischen Zwischenproduct die obere Methylgruppe im folgenden Sinne:



und erst dann lagert sich das letzte Wasserstoffatom an.

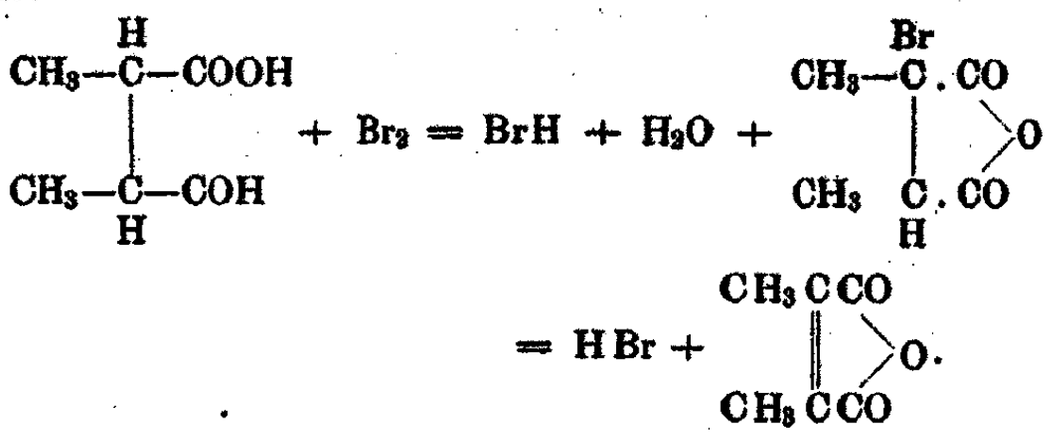
Wie wir schon in unserer vorläufigen Mittheilung angegeben haben, wurde die Parasäure, im geschmolzenen Zustand mit Brom

behandelt, unter Bromwasserstoffentwickelung glatt in Pyrocinchonsäure übergeführt. Letztere schmolz bei 95° und zeigte alle von dieser Säure beschriebenen Eigenschaften:

	Ber. für $C_5H_8O_3$	Gefunden	
H	4.76	4.81	4.86 pCt.
C	57.14	56.87	56.66 »

Auch aus der Antisäure entstand dieselbe Pyrocinchonsäure. Ferner bildete sich die Pyrocinchonsäure aus dem Anhydrid der Parasäure (Schmelzpunkt 38°), als dasselbe in Chloroformlösung mit Brom auf 90—100° im Rohr erhitzt wurde, und aus dem Anhydrid der Antisäure (Schmp. 78°) bei 90° [1]). Ueber die Producte der Chlorirung des Methylpropenyltricarbonsäureesters haben wir früher (loc. cit., S. 391, sub 15) schon berichtet; die Synthese einer isomeren Pyrocinchonsäure war nicht zu bewerkstelligen.

Der Uebergang der Antisäure in Pyrocinchonsäure ist ohne weiteres verständlich, wenn man die folgenden Symbole sich räumlich denkt:



Dagegen kann die Entstehung der Pyrocinchonsäure aus der Parasäure nur verstanden werden, wenn man unter dem Einfluss des Broms und der Anhydrisirung hin schon bei niederer Temperatur (100°) eine Umlagerung annimmt, wie sie die Parasäure sonst erst bei 200° zeigt. Wie diese Umlagerung symbolisch veranschaulicht werden kann, ist früher bei den *s*-Diäthylbernsteinsäuren ausführlich mitgetheilt worden.

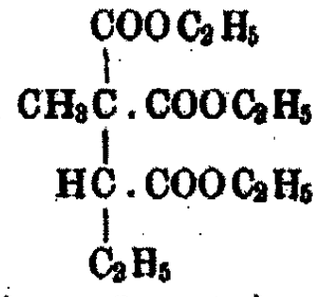
---

[1]) Vergl. Hell und Rothberg, diese Berichte XXII, 66. Die Genannten haben bei Anwendung von rothem Phosphor eine gebromte Säure erhalten, welche sie als Monobromdimethylbernsteinsäure bezeichnen. Danach scheint es zweifelhaft, ob der Nachweis von α-Wasserstoffatomen, wie sie neuerdings Auwers und V. Meyer bei den Glutarsäuren durchführen, sich mit Sicherheit auf die Bernsteinsäuren wird anwenden lassen.

92. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber symmetrische Aethyl-Methyl-, Trimethyl-, symmetrische und asymmetrische Diäthyl- und Aethyldimethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

XII. Methylbutenyltricarbonsäureester,



(aus Natriummethylmalonsäureester und α-Brombuttersäureester).

Bei 11.5 g Natrium nach vierstündigem Kochen neutral.

Ausbeute: b = 767 mm.

250—270°:	13 g
270—280°:	8 g
280—290°:	37 g
	58 g

Daneben sehr viel niedrig siedende Producte.

Schmp. corr. 281.5° C.

d = 1.0575; n = 1.4347; D = 36.7.

Verseifung mit Schwefelsäure: symmetrische Paraäthylmethylbernsteinsäure, Schmp. 167.5°[1]) und symmetrische Mesoäthylmethylbernsteinsäure[2]).

XIII. Methylbutenyltricarbonsäureester

(aus Natriumbutenyltricarbonsäureester und Jodmethyl).

Bei 23 g Natrium nach zweistündigem Stehen neutral.

Ausbeute: b = 763 mm.

200—260°:	17.1 g
260—275°:	15.1 g
275—281°:	193.4 g
	225.6 g

Schmelzpunkt corr. 281.8°.

d = 1.0523; n = 1.4340.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1817.

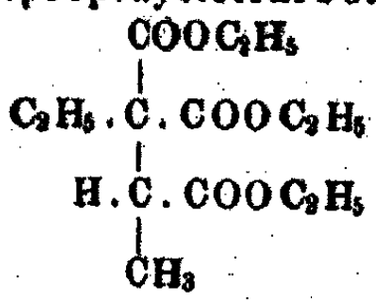
[2]) Vergl. Zelinsky, Journ. d. russ. chem. Ges. XXI, 385. Daselbst ist der Schmelzpunkt 84° angegeben. Wir haben die Hauptmasse der Säure noch nicht fest bekommen. Auch Zelinsky erwähnt, dass dieselbe die Eigenschaft hat, lange flüssig zu bleiben. Die bis jetzt ausgeschiedenen Krystalle schmelzen zwischen 88 und 89°.

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.3	8.1	8.2 pCt.
C	58.3	58.2	58.0 »

Verseifung mit Schwefelsäure: die sub XII. genannten beiden Aethylmethylbernsteinsäuren.

XIV. Aethylpropenyltricarbonsäureester,



(aus Natriumäthylmalonsäureester und α-Brompropionsäureester).

Bei 11.5 g Natrium nach eineinhalbstündigem Kochen neutral.

Ausbeute: b = 756 mm.

220—240°:	12 g
240—260°:	11 g
260—270°:	2 g
270—280°:	6 g
280—290°:	34 g
	65 g

Siedepunkt corr. 272.8°.

d = 1.0609; n = 1.4374; D = 36.4.

Verseifung mit Schwefelsäure: die Paraäthylmethylbernsteinsäure Schmelzpunkt 167.5° und syrupartige Mutterlaugen.

XV. Aethylpropenyltricarbonsäureester

(aus Natriumpropenyltricarbonsäureester und Jodäthyl).

Bei 9 g Natrium nach dreistündigem Kochen neutral.

Ausbeute: b = 772 mm.

260—275°:	7 g	284—286°:	28 g
275—280°:	8 g	286—288°:	10.5 g
280—282°:	7 g	288—290°:	1 g
			72.5 g

Siedepunkt corr. 282.8°.

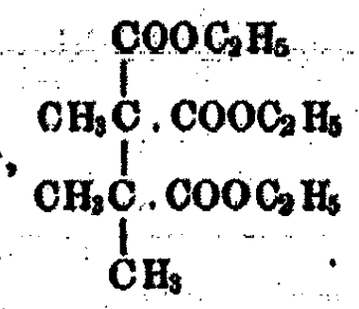
d = 1.0607; n = 1.4373.

Analysen:

	Theorie	Gefunden
H	8.3	8.1 pCt.
C	58.3	58.1 »

Verseifung mit Schwefelsäure: die beiden sub XII erwähnten Aethylmethylbernsteinsäuren.

XVI. Methylisobutenyltricarbonsäureester,



(aus Natriummethylmalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester (Siedepunkt 160—165°)).

Bei 29.5 g Natrium nach vierstündigem Kochen neutral.

Ausbeute: bei 760 mm mit Zincke'schem Thermometer ganz im Dampf:

240°: 75.2 g	280—285°: 26.2 g
240—260°. 8.2 g	285—286°: 6.7 g
260—275°: 10.5 g	287°: 88.7 g
275—280°: 12.2 g	287—290°: 22.0 g
	248.8 g

Siedepunkt corr. 284.3°.

d = 1.0524; n = 1.4333; D = 36.6.

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.3	8.1	8.0 pCt.
C	58.3	57.7	57.8 »

Verseifung mit Schwefelsäure: Hauptmenge Schmp. 105°: Trimethylbernsteinsäure, geringe Antheile, welche zwischen 108 und 122° schmelzen.

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	7.5	7.3	7.5 pCt.
C	52.5	52.6	52.2 »

Anhydrid: Schmelzpunkt 67—82°.

	Theorie	Gefunden
H	7.0	7.1 pCt.
C	59.2	58.7 »

XVII. Methylisobutenyltricarbonsäureester

(aus Natriumisobutenyltricarbonsäureester und Jodmethyl).

Bei 13.2 g Natrium nach zweistündigem Kochen neutral.

Ausbeute: b = 765.4 mm.

240—250°: 4.3 g	270—275°: 44 g
250—260°: 16 g	275—276°: 6 g
260—270°: 42 g	276—277°: 9 g
	121.3 g

Siedepunkt corr. 277.8°.

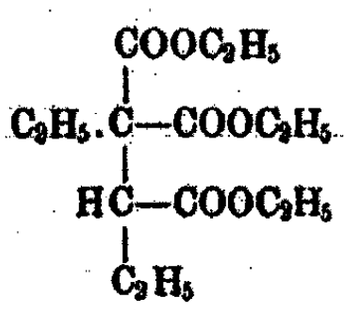
d = 1.0575; n = 1.4341.

Analysen:

	Theorie	Gefunden I.	II.	III.	
H	8.3	8.2	8.3	8.3	pCt.
C	58.3	57.3	57.5	57.4	»

Verseifung: Gemisch von as. Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 140°) und der sub XVI beschriebenen Trimethylbernsteinsäure. Aus diesem Resultat, sowie aus den Verbrennungen und den physikalischen Constanten des Esters geht unzweifelhaft hervor, dass die Methylirung auf diesem Weg keine vollständige war, wie wir ähnliches auch bei anderen substituirten Aethenyltricarbonsäureestern beobachtet hatten. Es ist daher rathsam, den sub XVI angegebenen Weg vorzuziehen.

XVIII. Aethylbutenyltricarbonsäureester,



(aus Natriumäthylmalonsäureester und α-Brombuttersäureester).

Bei 11.5 g Natrium nach einstündigem Kochen neutral.

Ausbeute: b = 757 mm:

250—270°:	13 g
270—280°:	3 g
280—295°:	20 g
	36 g

Corr. Siedepunkt 285.5°.

d = 1.0527; n = 1.4375; D = 36.7.

Analyse:

	Theorie	Gefunden		
H	8.6	8.1	8.2	pCt.
C	59.6	58.4	58.3	»

Verseifung mit Schwefelsäure. Die beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren (Para Schmp. 192° und Anti Schmp. 129°) in Hauptmenge, in geringer Menge Monoäthylbernsteinsäure, Schmp. 98°, endlich die früher beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 137.5° [1]).

XIX. Aethylbutenyltricarbonsäureester
(aus Natriumbutenyltricarbonsäureester und Jodäthyl).

Bei 11.5 g Natrium nach vierstündigem Kochen neutral.

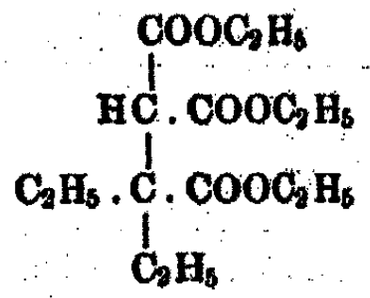
Ausbeute und Analysen: siehe diese Berichte XXI, 2093.

Corr. Siedepunkt 285.1°; d = 1.0472; n = 1.4355.

[1]) Diese Berichte XXI, 2109.

Verseifung mit Schwefelsäure: Dieselben Säuren wie sub XVIII. Ausserdem eine Säure Schmp. 137° von der Zusammensetzung einer Diäthylbernsteinsäure.

XX. Isohexenyltricarbonsäureester,



(aus Natriummalonsäureester und α-Bromdiäthylessigester (Sdp. 195—205°).

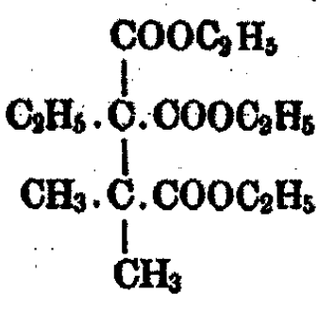
Letzterer Ester wurde mit 70 pCt. Ausbeute aus Diäthylessigsäure nach dem von mir früher angegebenen Verfahren [1]) gewonnen.
Bei 19.1 g Natrium nach mehrtägigem Kochen nicht neutral.
Die Ausbeute war sehr unbefriedigend.
Corr. Siedepunkt 289.3°.
d = 1.0447; n = 1.4373; D = 36.4.

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.6	8.4	8.4 pCt.
C	59.6	58.3	58.4 »

Verseifung mit Schwefelsäure: Die in Wasser schwer lösliche, sich zunächst ölig abscheidende as. Diäthylbernsteinsäure, deren Anhydrid bei ca. 271° siedet. Die Säure erstarrte nur sehr schwierig. Die geringen bis jetzt fest gewordenen Antheile zeigten den Schmelzpunkt 86°, doch ist es fraglich, ob letzterer constant ist. Nach den Analysen der öligen Säure haben wir es aber jedenfalls mit einer Diäthylbernsteinsäure zu thun.

XXI. Aethylisobutenyltricarbonsäureester,



(aus Natriumäthylmalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester).

Bei 46 g Natrium nach fünfstündigem Kochen neutral.
Ausbeute: 311.5 g zwischen 260 und 295°.
Corr. Siedepunkt 294.3°.
d = 1.0435; n = 1.4372; D = 36.7.

[1]) Diese Berichte XXI, 2090

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	8.6	8.4 pCt.
C	59.6	59.2 »

Verseifung mit Schwefelsäure: Hauptmenge Schmp. 63°, daneben in nicht unbedeutender Menge eine Säure vom Schmelzpunkt 105°. Getrennt werden die beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation aus Wasser.

Analysen: I und II: Schmp. 105°; III und IV: Schmp. 63°; V: Schmp. 63°, durch Umlagerung erhalten.

	Theorie	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
H	8.1	8.2	8.0	8.0	7.9	8.1 pCt.
C	55.2	55.4	54.9	55.0	55.1	54.9 »

Zur Bezeichnung der beiden Säuren schlagen wir die Buchstaben h für die hoch- und n für die niedrig schmelzende vor. In wie weit nun die h-Aethyldimethylbernsteinsäure und die n-Aethyldimethylbernsteinsäure den Anforderungen entsprechen, welche man an dynamisch isomere Körper stellen kann, soll später erörtert werden.

XXII. Aethylisobutenyltricarbonsäureester

(aus Natriumisobutenyltricarbonsäureester und Jodäthyl).

Bei 5 g Natrium ohne Kochen neutral.
Ausbeute: 45 g zwischen 280 und 287°.
Corr. Siedepunkt: 282.3°.
d = 1.0550; n = 1.4344.

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.6	8.2	8.1 pCt.
C	59.6	57.6	57.6 »

Verseifung: Beim Fractioniren der rohen Krystallmasse aus Wasser kam zuerst as. Dimethylbernsteinsäure Schmp. 140° in vorwiegender Menge zum Vorschein:

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	6.8	6.9 pCt.
C	49.3	49.3 »

Aus den Mutterlaugen wurden in geringerer Menge die beiden sub XXI beschriebenen Säuren getrennt. Es war also hier, analog der Reaction XVII, die Aethylirung unvollständig gewesen, was im Einklang steht mit den Analysenresultaten und den physikalischen Constanten, die der dreibasische Ester ergeben hatte.

93. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Benzylbernsteinsäure und ihre Homologen.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

XXIII. Benzyläthenyltricarbonsäureester, $C_7H_7C(COOC_2H_5)(HC(COOC_2H_5)H)$,

aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und Benzylchlorid.

Bei 6.4 g Natrium nach halbstündigem Kochen neutral. Ausbeute: 38 g zwischen 230—238° bei 38 mm. Sdp. corr.: 336.3°; d = 1.1079; n = 1.4844; D = 35.7.

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	7.1	7.3 pCt.
C	64.3	63.7 »

Verseifung mit alkoholischem Kali: Benzyläthenyltricarbonsäure, Schmp. 168.5° unter Gasentwickelung.

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	4.8	4.9 pCt.
C	57.1	56.6 »

Aus dieser durch Erhitzen: Benzylbernsteinsäure[1]), Schmelzpunkt 161°.

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	5.8	5.8 pCt.
C	63.5	63.4 »

Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Gereinigt wurde dieselbe durch Lösen in Aceton, aus welchem sie nach Zusatz von Aether und Ligroïn allmählich in weissen Blättchen auskrystallisirt. Das Zink-, Silber-, Kupfer-, Calcium-, Bleisalz ist schwer löslich, Baryum- und Strontiumsalz löslich, Kobalt- und Nickelsalz scheidet sich beim Erwärmen aus.

Anhydrid: Schmp. 99°.

---

[1]) Vergl. A. Baeyer und W. Perkin, diese Berichte XVII, 449.

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	5.3	5.7 pCt.
C	69.5	69.4 »

XXIV. Benzylpropenyltricarbonsäureester, $C_7H_7C(COOC_2H_5)(CH(COOC_2H_5)(CH_3))$,

aus Natriumpropenyltricarbonsäureester und Benzylchlorid.

Bei 7.4 g Natrium nach siebenstündigem Kochen neutral. Ausbeute: 73 g zwischen 200—250° bei 30 mm. Sdp. corr.: 337.8°; d = 1.1003; n = 1.4850; D = 35.6.

Analyse:

	Theorie	Gefunden	
H	7.4	7.3	7.3 pCt.
C	65.1	65.2	65.0 »

Verseifung mit alkoholischem Kali: Nach zweieinhalbstündigem Kochen fertig. Gemisch von Benzylmethylbernsteinsäuren und Benzylmethyläthenyltricarbonsäure. Das Gemisch wurde bis zur Beendigung der Kohlensäureabspaltung auf 150—160° erhitzt, sodann bei 20 mm Druck destillirt. Bei 180° ging ein sofort farblos erstarrendes Oel über. Die daraus erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Behandeln mit Aether, geglühter Pottasche und dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 110° und erwiesen sich als Benzylmethylbernsteinsäureanhydrid:

	Theorie	Gefunden
H	5.9	6.0 pCt.
C	70.6	70.2 »

Die aus dem Anhydrid gewonnene Benzylmethylbernsteinsäure schmolz bei 135°, die aus der dreibasischen Säure direct gewonnene bei 120—123°. Beide schienen noch Gemische zu sein.

XXV. Benzylbutenyltricarbonsäureester, $C_7H_7C(COOC_2H_5)(CH(COOC_2H_5)(C_2H_5))$,

aus Natriumbutenyltricarbonsäureester und Benzylchlorid.

Bei 46 g Natrium nach 10½stündigem Kochen neutral. Ausbeute: 466 g zwischen 218—255°; bei 23—43 mm. Sdp. corr.: 336.1°;

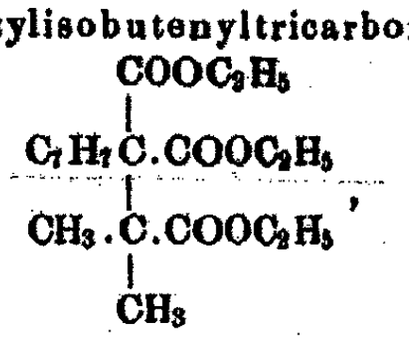
d = 1.0899; n = 1.4867; D = 35. Analysen: s. diese Berichte XXII, 1818.

Verseifung mit alkoholischem Kali: I. symmetrische Parabenzyläthylbernsteinsäure, Schmp. 157.5°, und II. symm. Mesobenzyläthylbernsteinsäure, Schmp. 123.5°.

Analysen:

	Theorie	Gefunden Para I.	Para II.	Meso I.	Meso II.	
H	6.8	6.6	6.7	6.8	6.7	pCt.
C	66.1	65.8	66.1	65.6	65.6	»

XXVI. Benzylisobutenyltricarbonsäureester,



aus Natriumisobutenyltricarbonsäureester und Benzylchlorid.

Bei 15.4 g Natrium nach vierzehnstündigem Kochen neutral. Ausbeute:

28.5 mm	125—165°	40 g	
» »	165—180°	19 »	
	180—200°	31 »	
	200—220°	12 g	Sp. 234 bei 18 mm
	210—240°	50 »	» 240 » 23 »
	240—250°	15 »	
		77 g	

Sdp. corr.: 336.6°; d = 1.0950; n = 1.4834; D = 35.3.

Analysen:

	Theorie	Gefunden (Fraction 233°)		
H	7.7	7.3	7.4	pCt.
C	65.9	66.4	66.2	»

Verseifung mit alkoholischem Kali:

Der Hauptmenge nach entstand hier die dreibasische Säure: Benzyldimethyläthenyltricarbonsäure, welche unter lebhafter Kohlensäureentwickelung bei 178° schmolz. In geringerer Menge wurde isolirt eine Benzyldimethylbernsteinsäure, welche ohne Gasentwickelung zwischen 153 und 155° schmolz. Endlich wurden aus den leichter löslichen Antheilen Säuren vom Schmelzpunkt 115 bis 120° und 120—132° erhalten, welche vermuthlich Gemische der erwarteten beiden dynamisch-isomeren Säuren sein dürften.

Die aus dem im Vacuum destillirten Anhydrid durch Auflösen in Kali, Fällen mit Salzsäure gewonnene Säure schmilzt vorläufig bei 125—128°.

Analyse der Benzylisobutenyltricarbonsäure:

	Theorie	Gefunden
H	5.7	5.9 pCt.
C	60.0	60.0 »

---

94. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber die Anhydrisirung und Umlagerung der substituirten Bernsteinsäuren.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

Da wir bis jetzt mit Ausnahme der von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit E. Voit oben beschriebenen *s*-Dimethylbernsteinsäuren die Anhydrisirung nur durch Destillation vorgenommen haben, so beschränken wir uns für heute auf folgende Uebersicht:

I. Zersetzung der Bernsteinsäuren im Oelbad bei 200—300° im Destillationskolben.

II. Zersetzung der trockenen Säuren im Einschmelzrohr bei 200°.

III. Zersetzung der Säuren im Einschmelzrohr bei 200° in Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

Die I. Versuchsreihe hat unter Bestätigung theilweiser älterer Angaben ergeben, dass alle von uns untersuchten Bernsteinsäuren bei höherer Temperatur Wasser abspalten und dabei in Anhydride übergehen, welche bei den Alkylbernsteinsäuren an der Luft, bei den benzylirten im Vacuum unzersetzt destillirbar sind. Um bei den geometrisch bezw. dynamisch isomeren Körpern möglichst einheitliche Producte zu erhalten, werden die Säuren sehr lange auf 200° erhitzt und erst dann die Temperatur bis zum Sieden der Anhydride gesteigert. Letztere wurden innerhalb enger Grenzen — zwischen 2° oder 5° — aufgefangen und im zugeschmolzenen Gefäss zunächst in die Kälte gestellt. Die flüssig gebliebenen werden direct analysirt, die festgewordenen aus Aether oder Benzol mit Zusatz von geglühtem Kaliumcarbonat umkrystallisirt.

Wir geben folgende Zusammenstellung:

1.	Bernsteinsäure	Schmp. 180°	Anhydrid	Schmp. 120°. Sdp. 256°.
2.	Methylbernsteinsäure	» 112°	»	flüssig. Sdp. 244.9°.
3.	Aethylbernsteinsäure	» 98°	»	» » 243°.
4.	as. Dimethylbernsteinsäure	» 140°	»	Schmp. 29°. Sdp. 230° bei 782 mm[1]).
5.	as. Diäthylbernsteinsäure	» 86° [?]	»	flüssig. Sdp. 271° bei 768.3 mm
6.	*p*-Dimethylbernsteinsäure	» 194°	»	Schmp. 38°. Geht in Anti über.
7.	*a*- » »	» 120°	»	» 87°. Sdp. ?
8.	*p*-Diäthylbernsteinsäure	» 192°	»	» ? Geht in Anti über.
9.	*a*- » »	» 129°	»	flüssig. Sdp. 246°.
10.	*p*-Aethylmethylbernsteinsäure	» 168.5°	»	Schmp. ? Geht in Meso über.
11.	*m*- » »	» 84°	»	flüssig. Sdp. 243°.
12.	Trimethylbernsteinsäure	» 105°	»	Schmp. 67—82°. Sdp. 282° bei 782 mm.
13.	*h*-Aethyldimethylbernsteinsäure	» 105°	»	» ? Geht in 14 über.
14.	*n*- » »	» 63°	»	flüssig. Sdp. 281° bei 782 mm.
15.	Benzylmethylbernsteinsäure	» 161°		Schmp. 99°. Sdp. 220.5° bei 59 mm.
16.	*p*-Benzylmethyl [1])	» 135°		» 110°. Sdp. 197° bei 31 mm.
17.	*m*- » [1])	» 120°		
18.	*p*-Benzyläthyl	» 157.5°		» ? Geht in Meso über.
19.	*m*- »	» 123.5°		» 47° [1]). Sdp. 207.5° bei 41 mm.
20.	*h*-Benzyldimethyl [2])	» 125—128°		» 103°. Sd. 222° bei 17 mm.
21.	*n*- » [2])	» 154°		

[1]) Die Schmelzpunkte sind noch nicht vollständig constant.
[2]) Die Trennung ist noch nicht ganz sicher durchgeführt.

Die specielle Beschreibung dieser Anhydride behalten wir uns für später vor. Von dem Trimethylbernsteinsäureanhydrid können wir zur Zeit noch nicht sagen, ob der unscharfe Schmelzpunkt auf ein Gemisch zweier Anhydride oder auf das Vorhandensein kleiner Mengen Säure zurückzuführen ist. Ferner erübrigt uns noch die Aufarbeitung der bei der Destillation der Anhydride erhaltenen Nebenfractionen, die manchmal auffallend hoch sieden und möglicher Weise Anhydrosäuren enthalten.

Die II. Versuchsreihe im Einschmelzrohr hat bis jetzt folgende Resultate geliefert:

	Schmp. vor dem Erhitzen:	Schmp. nach dem Erhitzen (12 Stunden) der einzelnen Fractionen aus Wasser:
1. Bernsteinsäure	180°	180°
2. Methylbernsteinsäure	120°	120°
3. Aethylbernsteinsäure	98°	98°
4. Benzylbernsteinsäure	161°	161°
5. as. Dimethylbernsteinsäure	140°	140°
6. *p*-Dimethylbernsteinsäure	194°	ca. 50 pCt. 194° und 48 pCt. 123°.
7. *a*- » »	120°	ca. 40 pCt. 185—186° und 50 pCt. 120°.
8. *p*-Diäthylbernsteinsäure	192°	ca. 30 pCt. 135—180°; 10 pCt. 135—150°; 20 pCt. 130—135°; 20 pCt. 128°.
9. *a*- » »	128°	ca. 25 pCt. 130—168°; 65 pCt. 128°.
10. *h*-Aethyldimethylbernsteinsäure	105°	74° } noch nicht zerlegt.
11. *n*- » »	63°	70° }
12. *p*-Benzyläthylbernsteinsäure	157.5°	108°
13. *m*- » »	123.5°	108° und 123.5°.

Obwohl bei einzelnen Säuren die Versuche noch nicht zu Ende geführt sind, lässt sich doch schon Folgendes constatiren:

Die monosubstituirten Bernsteinsäuren, welche bis zum letzten Tropfen quantitativ aufgearbeitet worden sind, zeigen ebenso wenig wie die as. disubstituirten eine Veränderung. Die symmetrisch disubstituirten geometrisch- und dynamisch-Isomeren streben unter den Versuchsbedingungen einem Gleichgewichtszustande zu, so dass hier die hochschmelzende neben der niedrigschmelzenden sich reciprok bildet und beständig bleibt. Diese hochinteressante Erfahrung soll womöglich quantitativ näher aufgeklärt werden.

Die III. Versuchsreihe endlich, das Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, welches schon früher auf die *s*-Diäthyl-, Dimethyl- und Diphenylbernsteinsäuren angewendet worden war, hat bis jetzt folgende Daten ergeben:

1.	Bernsteinsäure	unverändert.
2.	Methylbernsteinsäure	»
3.	Benzylbernsteinsäure	»
4.	as. Dimethylbernsteinsäure . .	»
5.	*p*-Dimethylbernsteinsäure . .	»
6.	*a*- » » . .	ging in Para Schmp. 194° über.
7.	*p*-Diäthylbernsteinsäure . . .	unverändert.
8.	*a*- » » . . .	ging in Para Schmp. 192° über.
9.	Trimethylbernsteinsäure . . .	unverändert.
10.	*n*-Aethyldimethylbernsteinsäure	(Schmp. 63°) ging in die höher schmelzende [1]) Isomere über.
11.	*m*-Benzyläthylbernsteinsäure .	ging in Para Schmp. 157.5° über.

Wir wissen nunmehr, dass die geometrisch isomeren Säuren in einander übergeführt werden können und beabsichtigen, die bis jetzt verwendeten Methoden:

1. Anhydrisirung in der Wärme,
2. Erhitzen unter Druck,
3. Erhitzen mit Säuren unter Druck,
4. Erhitzen der Säureamide,
5. » » Säureanilide,
6. » » Säurechloride,

auf die übrigen geometrisch isomeren, sowie auf die dynamisch isomeren trisubstituirten Bernsteinsäuren auszudehnen. Durch die Beiträge, welche die HH. Auwers und V. Meyer bei der Tetramethylbernsteinsäure und bei Bestimmung der Wärmetönung der übrigen methylirten Bernsteinsäuren bezw. Anhydride in Aussicht stellen, wird unsere Kenntniss dieses Gebietes jedenfalls in hocherfreulicher Weise erweitert werden.

[1]) Den glatten Schmelzpunkt 105° haben wir bei der ausserordentlich mühsamen Trennung noch nicht erreicht.

95. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber die physikalischen Constanten der substituirten Aethenyltricarbonsäureester.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

Von grossem Interesse schien uns ein vergleichendes Studium der Siedepunkte, des Brechungsvermögens und der specifischen Gewichte der in den vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Ester der substituirten Aethenyltricarbonsäuren. Es sind dies Körper von analoger Constitution, bei welchen sehr gut der Einfluss der variirenden Gruppen verfolgt werden kann. Besonders bemerkenswerth ist aber der Umstand, dass wir hier zum ersten Male Körper mit den Molecular-

	1.			2.	3.	4.	5.
	α	β	β	M	Sp.	$d^{20}_{4\,vac.}$	n_D
I. Aethenyl-	H	H	H	246	278,3	1,0952	1,4315
II. Propenyl-	H	CH_3	H	260	270,8	1,0698	1,4283
III. Methyläthenyl- . .	CH_3	H	H	260	278,5	1,0767	1,4311
IV. Isobutenyl-	H	CH_3	CH_3	274	277,3	1,0607	1,4325
V. Butenyl-	H	C_2H_5	H	274	278,0	1,0583	1,4321
VI. Methylpropenyl- .	CH_3	CH_3	H	274	278,8	1,0655	1,4334
VII. Aethyläthenyl- . .	C_2H_5	H	H	274	281,3	1,0656	1,4338
VIII. Methylbutenyl- . .	CH_3	C_2H_5	H	288	281,8	1,0523	1,4340
IX. Aethylpropenyl- .	C_2H_5	CH_3	H	288	282,8	1,0607	1,4373
X. Methylisobutenyl-	CH_3	CH_3	CH_3	288	284,8	1,0524	1,4333
XI. Aethylbutenyl- . .	C_2H_5	C_2H_5	H	302	285,1	1,0472	1,4355
XII. Isohexenyl-	H	C_2H_5	C_2H_5	302	289,3	1,0447	1,4373
XIII. Aethylisobutenyl-	C_2H_5	CH_3	CH_3	302	294,3	1,0485	1,4372
XIV. Benzyläthenyl- . .	C_6H_7	H	H	336	336,3	1,1079	1,4844
XV. Benzylpropenyl- .	C_6H_7	CH_3	H	350	337,8	1,1003	1,4850
XVI. Benzylbutenyl- . .	C_6H_7	CH_3	H	364	336,1	1,0899	1,4867
XVII. Benzylisobutenyl-	C_6H_7	CH_3	CH_3	364	336,6	1,0950	1,4884

Die 1. Colonne enthält die an dem Rest

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ \alpha C . COOC_2H_5 \\ | \\ \beta C . COOC_2H_5 \\ \beta \end{array}$$

gewichten 246—364 untersuchen konnten, bei denen es von vornherein zweifelhaft war, ob die Gesetzmässigkeiten, die bei kleinerem Moleculargewicht gelten, auch hier noch beibehalten werden können. Wir geben zunächst eine Zusammenstellung der gewonnenen Zahlen, wählen aber hierzu nur diejenigen aus, welche bei Estern gewonnen wurden, die bei der Verseifung sich als rein erwiesen. In der folgenden tabellarischen Uebersicht bedeutet:

I: Aethenyl-, II: Propenyl-, III: Methyläthenyl-, IV: Isobutenyl-, V: Butenyl-, VI: Methylpropenyl-, VII: Aethyläthenyl-, VIII: Methylbutenyl-, IX: Aethylpropenyl-, X: Methylisobutenyl-, XI: Aethylbutenyl-, XII: Isohexenyl-, XIII: Aethylisobutenyl-, XIV: Benzyläthenyl-, XV: Benzylpropenyl-, XVI: Benzylbutenyl-, XVII: Benzylisobutenyltricarbonsäuretriäthylester.

6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
$\frac{M}{d}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2}$ beob.	$\frac{M}{d}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2}$ ber.	$\Delta_{7/6}$	$\frac{M}{d}\cdot(n-1)$ beob.	$\frac{M}{d}\cdot(n-1)$ ber.	$\Delta_{10/9}$	Dispersion z^0	μ
58,20	58,31	— 0,11	96,9	97,0	— 0,1	36,7	224,6
62,63	62,91	— 0,28	104,2	104,6	— 0,4	36,7	243,0
62,52	62,91	— 0,39	104,1	104,6	— 0,5	36,4	241,5
67,07	67,51	— 0,44	111,7	112,2	— 0,5	36,6	258,3
67,16	67,51	— 0,35	111,9	112,2	— 0,3	36,5	258,9
66,89	67,51	— 0,62	111,5	112,2	— 0,7	36,4	257,2
66,93	67,51	— 0,58	111,5	112,2	— 0,7	36,7	257,1
71,27	72,11	— 0,84	118,8	119,8	— 1,0	36,7	273,7
71,17	72,11	— 0,94	118,7	119,8	— 1,0	36,4	271,5
71,16	72,11	— 0,95	118,6	119,8	— 1,2	36,6	273,7
75,34	76,71	— 1,37	126,6	127,4	— 1,8	36,7	288,4
75,78	76,71	— 0,93	126,4	127,4	— 1,0	36,4	289,1
75,83	76,71	— 0,88	126,5	127,4	— 0,9	36,7	289,3
86,83	87,24	— 0,41	146,9	147,0	— 0,1	35,7	303,3
91,17	91,84	— 0,67	154,3	154,6	— 0,3	35,6	317,5
96,00	96,44	— 0,44	162,5	162,2	+ 0,3	35,3	332,3
95,84	96,44	— 0,60	162,4	162,2	+ 0,2	35,5	334,0

für α und β angelagerten Radicale; die 2. die Moleculargewichte M, die 3. die corrigirten Siedepunkte; die 4. das specifische Gewicht d (wie früher angegeben reducirt); die 5. den Brechungscoëfficienten n für die D-Linie[1]); die 6. die nach der Formel $\frac{M(n^2-1)}{d(n^2+2)}$ berechneten

[1]) Bestimmt bei 19—20° C.

Werthe für das Molecularbrechungsvermögen aus den Versuchen; die 7. die nach Conrady[1]) mittelst der gleichen Formel theoretisch berechneten Werthe (C = 2.50, H = 1.05, O' = 1.68, O'' = 2.29, doppelte Bindung = 1.71); die 8. Colonne die Differenz von 7 und 6; endlich die 9. Colonne die nach der Formel $M\frac{n-1}{d}$ berechneten Werthe aus den Versuchen; die 10. die nach derselben Formel $M\frac{n-1}{d}$ berechneten Werthe mit Zugrundelegung der Zahlen[2]): C = 5.0, H = 1.3, O' = 3.4, O'' = 2.8, doppelte Bindung = 2.4; 11. die Differenz von 10 und 9; 12. die beobachtete Dispersion, ausgedrückt durch den Winkel z der Trommelablesung des Abbe'schen Refractometers; 13. die aus den Versuchen berechneten Molecularvolumina $\mu = \frac{M}{d}$.

In Bezug auf die Siedepunkte finden wir eine Ausnahme beim Aethenyltricarbonsäureester selbst, sonst gilt das Gesetz, dass der Siedepunkt bei homologen Verbindungen mit zunehmendem Molecular-gewicht steigt. Für die Ester mit dem Moleculargewicht 260 ist der Siedepunkt 270.3 bezw. 273.5; für 274: 277.3—281.3; Zuwachs also für CH_2 von 3.8—11.0°; für M = 288: 281.8—284.3; Zuwachs von 274 : 288 = 0.5—7.0°; für 302 = 285.1—294.3; Zuwachs von 288 zu 302 = 0.08—12.5°.

Für die Isomeren ergeben sich folgende Resultate:

M 260:	CH_3 in β niedriger als in α um	. .	3.2°,
M 274:	$2CH_3$ » β » » » α »	. .	1.5°,
	C_2H_5 » β » » » α »	. .	3.3°,
	$2CH_3$ » β » » C_2H_5 in α	. .	0.7°,
	$2CH_3$ in α und β niedriger als C_2H_5 in α		2.5°,
M 288:	CH_3 in α; C_2H_5 in β niedriger als CH_3 in β; C_2H_5 in α	um	1.0°,
	($3CH_3$) siedet hier am höchsten,		
M 302:	C_2H_5 in α und β niedriger als in β allein um		4.2°.
	Der trisubstituirte siedet auch hier am höchsten.		

Für die benzylirten lassen sich wegen der geringen Differenzen und der Unsicherheit des hohen Siedepunktes Beziehungen nicht aufstellen.

Wie weit die Brühl'schen Sätze (Annal. 203, 263 und 272) über die Dichte: »die sogenannten normalen gesättigten Verbindungen haben eine grössere Dichte als die Iso- und tertiären« und »bei isomeren

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. III, 210.
[2]) Landolt, diese Berichte XV, 1040.

haben diejenigen die grösste Dichte, deren Kohlenstoffskelett sich in einer ununterbrochenen geraden Linie erstreckt«, Geltung haben, ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Dasselbe stimmt nicht beim Vergleich von IV und V, dagegen von VI und VII; es stimmt ferner bei IX und X und bei XI, XII und XIII.

Die relative Stellung in α und β bei gleichen Radicalen zeigt:

d für CH_3 in α grösser als in β um	0.0069,
» » CH_3, $CH_3\beta$ grösser als $CH_3\beta$, $CH_3\beta$ um . .	0.0048,
» » $C_2H_5\alpha$ grösser als $C_2H_5\beta$ um	0.0073,
» » $C_2H_5\alpha$, $CH_3\beta$ grösser als $C_2H_5\beta$, $CH_3\alpha$ um	0.0084,
» » $C_2H_5\alpha$, $C_2H_5\beta$ » » $C_2H_5\beta$, $C_2H_5\beta$ »	0.0031.

Tritt C_7H_7 in den Aethenyltricarbonsäureester ein, so erhöht sich d um	0.0127,
Tritt C_7H_7 in den Propenyltricarbonsäureester ein, so erhöht sich d um	0.0305,
Tritt C_7H_7 in den Butenyltricarbonsäureester ein, so erhöht sich d um	0.0316,
Tritt C_7H_7 in den Isobutenyltricarbonsäureester ein, so erhöht sich d um	0.0343.

Zur Beleuchtung des Brühl'schen Satzes [1]), dass »stellungsisomere Körper gleiches specifisches und moleculares Refractionsvermögen zeigen«, geben wir folgende Uebersicht:

M 260:	aus Colonne 6:	Differenz von II und III	0.11,
» 274:	» » 6:	Maximaldifferenz von V und VI . .	0.27,
» 288:	» » 6:	» » VIII und X .	0.11,
» 302:	» » 6:	» » XI und XIII .	0.49.

Diese Differenzen sind so klein, dass der Satz im Einklange steht mit unseren Resultaten. Daraus folgt — und Colonne 4 und 5 illustriren es — die Richtigkeit des weiteren Satzes (Annal. 203, 265) für Isomere, dass »die brechenden Kräfte den specifischen Gewichten proportional sind«. Dagegen erweisen die Zahlen, dass isomere Verbindungen keineswegs gleiche Brechungsexponenten und Dichten haben.

Eine besondere Besprechung verlangen auch die in der 8. Colonne zusammengestellten Differenzen der beobachteten Molecularrefraction gegenüber den nach den Conrady'schen Werthen berechneten Zahlen. Diese Differenzen, welche alle nach der Minusseite liegen, erscheinen uns grösser, als es durch die Versuchsfehler erklärt werden kann. Der Umstand, dass die Benzylderivate besser stimmen als die Fettkörper mit den hohen Moleculargewichten, legt die Annahme nahe, dass

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. I, 340.

die Berechnungen der Atomrefraction aus dem seitherigen Untersuchungsmaterial wohl den Werth der doppelten Bindung richtig ergeben haben, dass aber die anderen Werthe für C, H und O etwas zu hoch angenommen werden.

Nach Conrady ist der Zuwachs für CH_2 auf 4.6 auszuschlagen. Wir fanden bei den Benzylderivaten im Mittel 4.6, also eine sehr gute Uebereinstimmung. Als Mittelwerth für die alkylirten Ester berechnet sich dagegen aus unseren Versuchen die Zahl 4.36; mit welchem Werth an der Differenz $4.6 - 4.36 = 0.24$ der Kohlenstoff und der Wasserstoff participiren, muss erst durch weitere Versuchsreihen aufgeklärt werden.

Aus der Colonne 12 (Dispersion) Schlüsse zu ziehen, halten wir — wegen der ganz unbedeutenden Unterschiede in den Werthen für z — als zu verfrüht. Wir beabsichtigen zunächst die substituirten Malonsäureester, von denen uns eine grosse Anzahl zur Verfügung steht, einer ähnlichen Untersuchung zu unterziehen und hoffen dabei insbesondere den Werth für die beiden Sauerstoffatome, um welche diese Ester ärmer sind als die besprochenen dreibasischen Ester, zu ermitteln.

Ferner sind Versuche im Gange, um die Reibungscoëfficienten der genannten beiden Gruppen zu bestimmen, sowie auch die Verseifungsproducte vorgenannter Ester auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit einer Messung zu unterziehen.

---

96. C. A. Bischoff und A. von Kuhlberg: Versuche zur Darstellung alkylsubstituirter Tricarballylsäuren.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

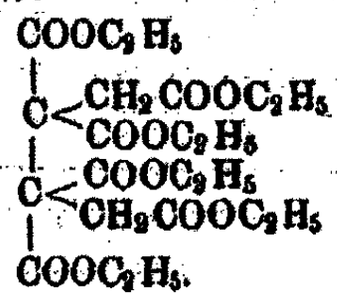
Nachdem sich ergeben hatte, dass die von dem Einen von uns zuerst zur Synthese der Bernsteinsäure [1]) benutzte Reaction mit so grossem Erfolg zur Gewinnung der mono-, di- und trisubstituirten Bernsteinsäuren hatte verwendet werden können, schien es uns interessant zu erfahren, ob die früher [2]) angegebene Synthese der Tricarballylsäure auch ausgedehnt werden könnte auf die Darstellung der Alkyltricarballylsäuren. Die Tricarballylsäure war damals ge-

---

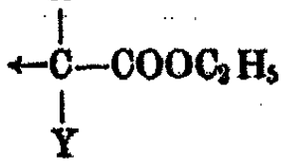
[1]) C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 44.

[2]) C. A. Bischoff, loc. cit. S. 66.

wonnen worden aus der Isallylentetracarbonsäure, welch' letztere aus dem folgenden Ester resultirte:

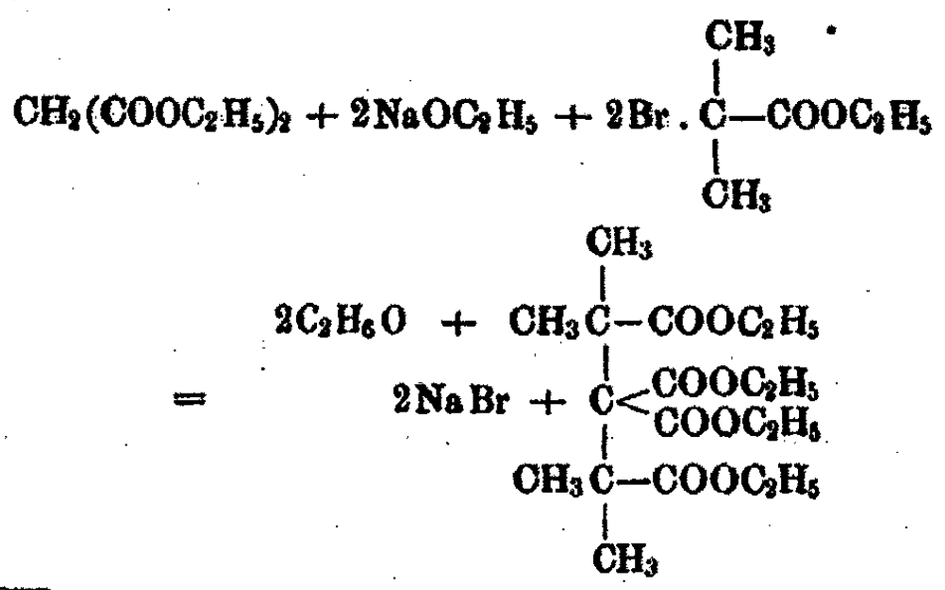


Wir hatten nun häufig Gelegenheit zu beobachten, dass bei der Einführung eines Esterrestes



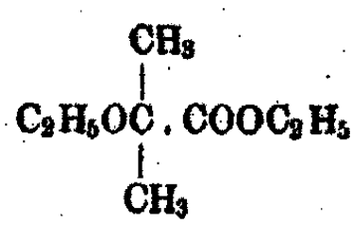
in den Malonsäureester, auch wenn nur die zur Gewinnung von Monosubstitutionsproducten erforderlichen Quantitäten zur Reaction gebracht wurden, Producte entstanden, deren Siedepunkt wesentlich höher lag, als der des isolirten und bei normalem Verlauf des Processes gewonnenen dreibasischen Esters. Nach den Erfahrungen, welche bei der Benzylirung des Malonsäureesters von dem Einen [1]) von uns früher gemacht worden waren, lag es nahe zu vermuthen, es könnten mit zunehmender Negativität der Esterreste auch von diesen je zwei in den Malonsäureester eintreten. War dies der Fall, dann konnte man der Lösung eines hochinteressanten Problemes näher treten: nämlich auf glattem Weg zur Synthese von Körpern mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu gelangen.

Da die Mengen hochsiedender Antheile der oben beschriebenen Aethenyltricarbonsäureester verhältnissmässig geringe waren, schritten wir zur Erlangung grösserer Quantitäten zur Ausführung folgenden Versuches:



[1]) C. A. Bischoff und H. Siebert, Ann. Chem. Pharm. 239, 97.

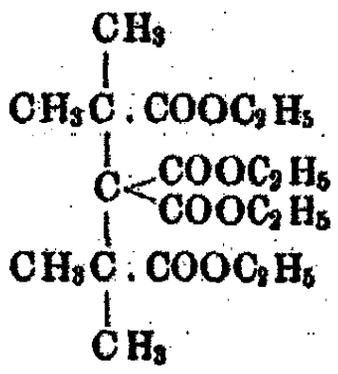
Die Umsetzung von 23 g Natrium mit 80 g Malonsäureester und 195 g α-Bromisobuttersäureester war nach zwölfstündigem Kochen beendet. Bei der Rectification des wie gewöhnlich isolirten Esters ergaben sich folgende Sdp. I. 175—177°, II. 222°, III. 278 bis 285°. Nur geringe Mengen destillirten oberhalb letzterer Temperatur bis 325°. Auch die Destillation im Vacuum hatte keine grössere Ausbeute an hochsiedendem Oel zur Folge. Die erste Fraction 175 bis 177° enthielt noch Brom, dürfte aber nach später mitzutheilenden Versuchen, die wir bei der Reaction zwischen Bromisobuttersäureester und Isopropylmalonsäureester durchführten, wesentlich als α-Aethoxyisobutteräthylester



aufzufassen sein. Die Natur der 2. Fraction ist noch nicht aufgeklärt, bei der zuletzt erwähnten Reaction sind wir wieder einem Körper von gleichem Siedepunkt begegnet. Die 3. Fraction endlich erwies sich bei weiterer Aufarbeitung und bei der Verseifung als Isobutenyltricarbonsäureester, da aus derselben mit Leichtigkeit die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140°) erhalten werden konnte. Neben dieser Säure waren weitere Krystalle von niedrigerem Schmelzpunkt (122—126°) isolirbar. Der Antheil dieser Menge betrug 3.7 g aus 6.5 g roher Säure (Schmp. 132—138°). Es ist dies offenbar dieselbe Substanz, welche in einer der vorstehenden Abhandlungen beim Isobutenyltricarbonsäureester erwähnt wurde, deren Natur noch nicht sicher aufgeklärt ist.

Wir wiederholten nun die Reaction mit der Abänderung, dass wir 13.5 g Natrium, 161 g Isobutenyltricarbonsäureester (Sdp. 270 bis 280°) mit 114 g α-Bromisobuttersäureester reagiren liessen. Beim Zusammengiessen war keine heftige Reaction zu bemerken, auch nach 40stündigem Kochen wurde Phenolphtalein noch schwach geröthet. Die Rectification des rohen Esters (110 g) ergab nun wieder bromhaltige niedrigsiedende Antheile (Sdp. 162—164°, α-Bromisobuttersäureester siedet bei 163°), ferner Fractionen zwischen 220—275°, aus welchen durch Verseifung mit Schwefelsäure dieselben Säuren wie oben: asymmetrische Dimethylberneteinsäure (Schmp. 139—140°) und die dieselbe stets begleitenden Körper (Schmp. 120—127°) abgeschieden wurden. Die Fraction 275—285° ergab dieselben Resultate bei der Verseifung, bestand also aus Isobutenyltricarbonsäureester. Bei der Rectification der höher siedenden Antheile wurden zwei Fractionen mit constantem Siedepunkte als schwach gelblich gefärbte,

dickflüssige Oele gewonnen, welche bei der Analyse sich beide als Tetramethyllisallylentetracarbonsäureester erwiesen:



	Berechnet		Gefunden I. Sp. 312°	II Sp. 322°
C_{19}	228	58.76	58.32	58.15 pCt.
H_{32}	32	8.25	8.00	8.03 »
O_8	128	32.99	—	— »
	388	100.00		

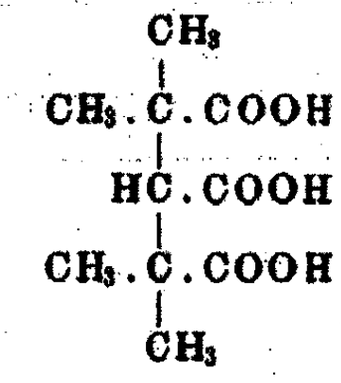
Zur Verseifung wurden erstens die zwischen 300—315° übergegangenen Antheile, zweitens die innerhalb 315—334° siedenden mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure zersetzt. Die erste Fraction lieferte ein Säuregemisch, dessen Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war, die zweite dagegen nahezu farblose Krystalle, welche bei 5.8 g durch Umkrystallisiren aus Wasser folgende Fractionen ergaben: 0.7 g Schmp. 149—151°; 1.5 g Schmp. 148—150°; 0.4 g Schmp. 145—148°. Schliesslich resultirten 2.5 g vom Schmp. 152—154°, welche, zuletzt nach mehrmaliger Reinigung durch Wasser umkrystallisirt, aus Benzol-Acetongemisch in schneeweissen, harten, kleinen Körnern vom constanten Schmelzpunkt 156° erhalten werden konnten.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	51.72	51.86 pCt.
H_{16}	16	6.89	6.89 »
O_6	96	41.39	— »
	232	100.00	

Aus den Mutterlaugen krystallisirten weiter elastische, atlasglänzende Blättchen (0.4 g), welche einen Stich ins Gelbliche zeigten und bei 122° zu erweichen begannen, bei 135° klar geschmolzen waren. Die Analyse ergab folgende Werthe:

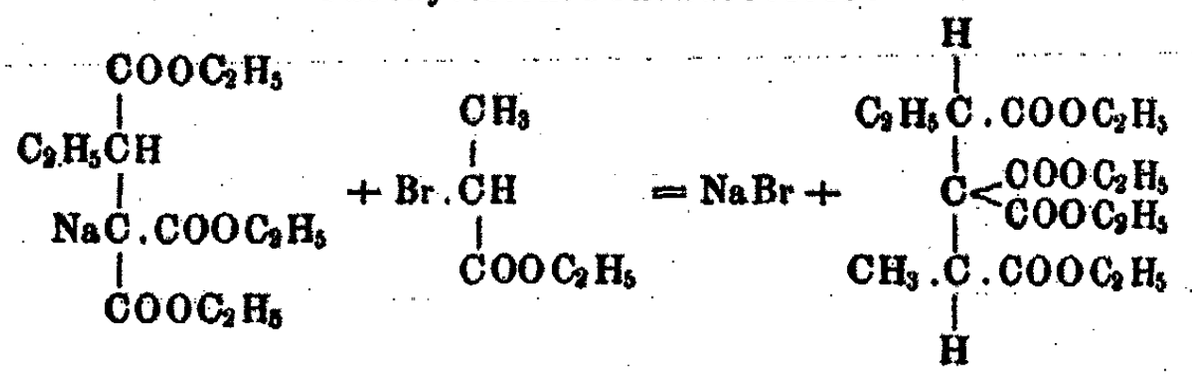
	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gefunden
C	51.7	51.8 pCt.
H	6.9	6.9 »

Ob wir es hier mit einer zweiten Tetramethyltricarballylsäure

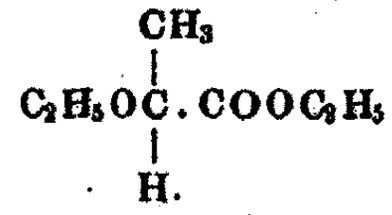


zu thun haben, müssen weitere Versuche aufklären.

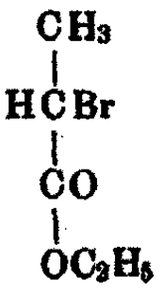
Einwirkung von α-Brompropionsäureester auf Natriumbutenyltricarbonsäureester:



Nach 12stündigem Kochen trat bei Verwendung von 26.5 g Natrium, 314 g Butenyltricarbonsäureester, 288 g α-Brompropionsäureester (Sdp. 160—165°) neutrale Reaction ein. Hierbei wurden erhalten I. 75 g (Sdp. 155—160°), II. 27 g (Sdp. 270—275°), III. 175 g (Sdp. 275—285°). Fraction I ergab bei der Analyse Werthe, welche mit Berücksichtigung des noch deutlich nachweisbaren Bromgehaltes dafür sprechen, dass hier wesentlich α-Aethoxypropionsäureester vorlag (Sdp. 155°):



	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_7	84	57.53	53.26	53.10	pCt.
H_{14}	14	9.59	8.73	8.60	»
O_3	48	32.88	—	—	»
	146	100.00			

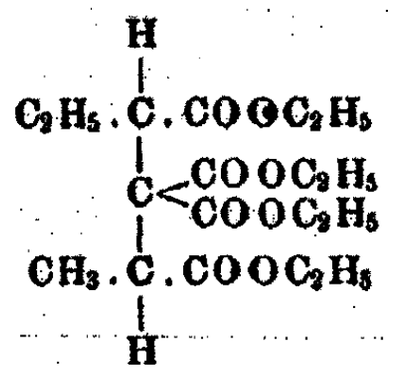


	Berechnet	
C	33.10	pCt.
H	4.97	»

Die Hauptfraction 275—285° gab bei der Verseifung mit Schwefelsäure Aethylbernsteinsäure, Schmp. 98°, bestand also aus Butenyltricarbonsäureester (dem Ausgangsmaterial).

Aus den höher siedenden Antheilen wurden bei wiederholter Rectification aus dem Luftbad folgende Mengen isolirt: 2 g (—285°); 4 g (—290°); 3 g (—293°); 4 g (292—294°); 3 g (—296°); 3 g (—298°); 0.8 g (—300°); 1.5 g (—305°); 1 g (—310°); 0.5 g (—315°); 1 g (—320°); 1 g (—325°); 1 g (—330°); 1.3 g (—335°); 1.5 g (—340°); 1.5 g (—345°). Ein Siedepunkt war daher nur bei 293° zu beobachten.

Die Analyse dieses Präparates ergab folgende Werthe:



	Ber. für $C_{18}H_{30}O_8$	Gefunden
H	8.02	7.88 pCt.
C	57.70	56.63 »

In Anbetracht des hohen Siedepunktes stimmt die Analyse genügend für die Formel des erwarteten Körpers. Es handelt sich nur darum, zur Beschaffung grösserer Mengen auch hier die durch den Alkohol hervorgerufenen Nebenreactionen auszuschliessen. Zu diesem Zweck haben wir Versuche angestellt, die Umsetzung der halogensubstituirten Ester mit den Natriumverbindungen in Xylollösung vor sich gehen zu lassen, und werden demnächst über die hierbei gewonnenen Resultate berichten.

97. Arthur Michael: Bemerkung zu der Abhandlung von Otto und Rössing über die Ersetzbarkeit des Natriums im Natriumphenylsulfonessigäther durch Alkyle.

(Eingegangen am 1. März.)

Auf den Seiten 1447—1453 des letzten Jahrganges dieser Berichte findet sich eine sehr ausführliche Beschreibung der negativen Resultate, die Otto und Rössing bei der Wiederholung der von Comey, resp. Palmer und mir [1]) aufgefundenen Methode zur Synthese von

[1]) Amer. Chem. Journal V, 116; VII, 65.

Homologen des Phenylsulfonessigäthers erhalten haben. Es gelang diesen Chemikern, nach dieser Methode α-Phenylsulfonpropionäther darzustellen »eben so wenig als irgend eine der andern von den genannten Chemikern mittelst jenes Natracetsäureesters angeblich ausgeführten Synthesen« [1]) zu wiederholen.

Ich habe daher eine dieser Synthesen von Neuem ausgeführt, und zwar die Darstellung von α-Phenylsulfonbuttersäureäther. Zu einer Lösung von 5 g Phenylsulfonessigäther in absolutem Alkohol wurden 5 g Natrium, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, und alsdann 3.5 g Aethyljodid hinzugefügt. Der dieses Gemisch enthaltende Kolben wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagirte, wozu etwa 3 Stunden erforderlich waren, und der grösste Theil des Alkohols durch weiteres Erhitzen verjagt. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen; das ausgeschiedene Oel erstarrte fast vollkommen beim Stehen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der α-Phenylsulfonbuttersäureäther als weisse Prismen erhalten, die bei 62—63° schmolzen und in ihren Eigenschaften in jeder Weise mit der von Palmer und mir [2]) beschriebenen Verbindung übereinstimmten.

Ich habe es für unnöthig gehalten, die anderen Versuche, die Comey, resp. Palmer und ich mit Phenylsulfonessigäther ausgeführt haben, zu wiederholen, umsomehr da aus der Abhandlung von Otto und Rössing mit grosser Wahrscheinlichkeit der Grund ihrer Misserfolge hervorgeht. Diese Chemiker fanden bei ihren Versuchen über die Einwirkung von Aethyl- resp. Allyljodid, sowie Benzylchlorid auf Natriumphenylsulfonessigäther, dass sich stets Phenylmethylsulfon bildet, und erklären seine Entstehung damit, dass die Natriumverbindung »für sich zunächst zu Aetznatron und Phenylsulfonacetsäureester zerlegt wurde« [3]) und durch weitere Einwirkung dieser Verbindungen auf einander das Sulfon gebildet wird. Diese Erklärung ist unzweifelhaft richtig, aber zur Bildung des Aetznatrons ist die Gegenwart von Wasser nothwendig, und es weist die Sulfonbildung darauf hin, dass Otto und Rössing einen nicht vollkommen absoluten Alkohol angewandt haben, was wohl der Grund ihrer negativen Resultate war.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um einen Irrthum des Hrn. Otto betreffs der von Palmer und mir [4]) untersuchten Einwirkung von Natriumphenylsulfinit auf Methylenjodphenylsulfon zu

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2], 40, 553.
[2]) Amer. Chem. Journal VII, 66.
[3]) Diese Berichte, XXII, 1450.
[4]) Amer. Chem. Journ. VI, 253.

berichtigen. Otto behauptete in seiner ersten Mittheilung[1]), »dass sich, entgegen der Behauptung von Michael und Palmer, beim Erhitzen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle von jodirtem Methylphenylsulfon und benzolsulfinsaurem Natrium kein Methylphenylsulfon bildet«. Einige Zeit darauf hat Otto[2]) seinen Irrthum selbst erkannt, erwähnt aber bei dieser Gelegenheit nicht, dass er den Versuch von Palmer und mir in Frage gestellt hat, nur findet sich in seiner letzten Arbeit folgende Fussnote: »Ehe ich diese Reductionsbedingungen ermittelt hatte, über welche sich Michael und Palmer in ihrer oben erwähnten Abhandlung nicht ausgelassen hatten, glaubte ich die Möglichkeit der Reduction des Jodmethylphenylsulfons mittelst sulfinsauren Alkalis anzweifeln zu müssen (Diese Berichte XIX, 1837). Ich hatte bei meinen damaligen Versuchen nur unter gewöhnlichem Druck operirt«[3]).

In der Abhandlung von Palmer und mir finden sich aber die Bedingungen zur Gelingung des Versuches auf das Deutlichste angeführt. Es wird angegeben, dass Erhitzen der alkoholischen Lösung im zugeschmolzenen Rohr selbst auf 140° keine Reaction herbeiführt und dass dies erst bei 180° stattfindet[4]). Otto arbeitet unter den nämlichen Bedingungen, erhitzt nur das Rohr zwanzig Grad höher. Ich muss daher die Behauptung von Otto, dass er die richtigen Bedingungen ermittelt habe, zurückweisen, und diese Behauptung, sowie dass Palmer und ich über die Reductionsbedingungen sich nicht ausgelassen haben, sind umsomehr befremdend, da Otto[5]) selbst zweimal an andern Stellen die von uns ermittelten Bedingungen anführt, und sogar in dem in diesen Berichten sich befindenden Referate[6]) unserer Arbeit, welche Otto ebenfalls citirt hat, die Bedingungen angeführt sind.

Es scheint mir nun eine billige Anforderung an Hrn. Otto, nicht die Versuche anderer Chemiker zu bezweifeln, ohne bei der Wiederholung dieser Versuche die angegebenen Bedingungen innegehalten zu haben.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1837.
[2]) Diese Berichte XXI, 652.
[3]) Journ. f. pract. Chem. [2] 40, 520.
[4]) Amer. Chem. Journ. VI, 254.
[5]) Diese Berichte XXI, 653 und Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 508.
[6]) Diese Berichte XVIII, Ref. 65.

98. Emil Erwig und Wilhelm Koenigs: Notiz über Pentacetyl-Lävulose.

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

(Eingegangen am 3. März.)

Vor Kurzem[1]) haben wir die gut krystallisirten Pentacetylverbindungen von Dextrose und Galactose beschrieben, in welchen wir auf keine Weise — weder durch Behandlung mit Phenylhydrazin, noch durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Eisessig, noch durch Behandlung mit Brom und Wasser — eine Aldehydgruppe nachweisen konnten. Dieselbe Beobachtung hat auch Skraup bei der von ihm dargestellten Pentabenzoyldextrose gemacht, wie er in einer schon im Mai vorigen Jahres der Wiener Akademie vorgelegten Abhandlung[2]) mittheilt, welche uns erst nach Absenden unsrer letzten Mittheilung an die Redaction der »Berichte« zu Gesicht gekommen ist.

Wir haben nun auch die Lävulose in ein allerdings nicht krystallisirendes Pentacetylderivat übergeführt. Dasselbe verhält sich gegen Phenylhydrazin-Mischung ebenso indifferent wie die soeben erwähnten Aether der Dextrose und Galactose, und scheint es daher zweifelhaft, ob dasselbe noch die Ketongruppe enthält, welche man auf Grund der schönen Untersuchungen von Kiliani in der Lävulose selbst anzunehmen pflegt.

Die Lävulose stellten wir uns durch Invertiren von Inulin dar nach der vortrefflichen Vorschrift[3]) von Hoenig und Schubert. Wir erhielten so nach einigen Wochen mit Hülfe einiger Kryställchen, welche wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Professor Kiliani verdanken, aus 50 g Inulin über 25 g schön krystallisirte Lävulose. Bei der Acetylirung der Lävulose muss man sehr vorsichtig verfahren, da man sonst sehr leicht starkgefärbte, kaum mehr zu reinigende Producte erhält. Wir erhielten nach folgendem Verfahren zuerst aus syrupförmiger, später aus krystallisirter Lävulose einen Pentacetyläther. Wir lösten 3 g Lävulose in 3 ccm Eissessig unter Erwärmen und gaben diese Lösung in kleinen Portionen zu einer nahezu kochend heissen Lösung von circa 0.1 — 0.2 g Chlorzink in 9 ccm Essigsäureanhydrid; dabei findet eine lebhafte Reaction statt und die Flüssigkeit färbt sich gelblich. Zur Beendigung der Acetylirung wird noch fünf Minuten lang gekocht, die erkaltete Lösung mit Wasser versetzt, die freie Säure durch Soda grösstentheils neutralisirt und dann die ölige

[1]) Diese Berichte XXII, 1464 u. 2207.
[2]) Wiener Monatshefte X, 401.
[3]) Wiener Monatshefte VIII, S. 554—555.

Acetylverbindung mit Aether ausgeschüttelt. Das mit überschüssiger Sodalösung und darauf mit Wasser ausgeschüttelte ätherische Extract wurde nach Abdestilliren des Aethers etwa zehn Minuten lang mit absolutem Alkohol gekocht, um etwa noch vorhandenes Essigsäureanhydrid zu zersetzen. Der Alkohol wurde dann auf dem Wasserbad verdunstet und der Rückstand wieder in Aether aufgenommen, die ätherische nur schwach gelblich gefärbte Lösung zuerst mit überschüssiger Sodalösung und darauf wiederholt mit Wasser gewaschen, mit reiner Thierkohle geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten ein fast farb- und geruchloses Harz, welches trotz der verschiedensten Versuche nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die Ausbeute betrug circa 66 pCt. der angewandten Lävulose.

Die in dieser Weise gereinigte und im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknete Substanz wurde der Verbrennung und der quantitativen Verseifung unterworfen. Die unter I angeführten Zahlen beziehen sich auf ein Acetylderivat, welches aus syrupförmiger Lävulose dargestellt worden war, während die Zahlen II von einem Präparat gewonnen wurden, zu dessen Herstellung krystallisirte Lävulose gedient hatte. Die beiden Zahlenreihen zeigen befriedigende Uebereinstimmung sowohl unter einander als auch mit der Formel der Pentacetyl-Lävulose, $C_6H_7(OC_2H_3O)_5O$.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	48.87	49.05	49.23 pCt.
H	5.78	5.73	5.64 »
Essigsäure	76.6	76.85	76.92 »

1) 0.2437 g Substanz gaben 0.127 g Wasser und 0.4367 g Kohlensäure.
2) 0.2042 g Substanz gaben 0.1053 g Wasser und 0.3673 g Kohlensäure.

Die Verseifung der Essigäther der Dextrose und Galactose hatten wir durch Kochen mit Zehntel-Normalschwefelsäure ausführen können. Die Lävulose erleidet unter diesen Bedingungen eine allerdings geringfügige Zersetzung, indem 0.3 g krystallisirte Lävulose, mit 50 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure drei Stunden unter Rückfluss gekocht, sich etwas gelblich färbte und nachher statt 50 ccm 50.3 ccm Zehntel-Normalkalilauge bis zum Eintritt neutraler Reaction — unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator — verlangte. Als wir aber die Zehntel-Normalschwefelsäure noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten und 0.3 g krystallisirte Lävulose drei Stunden mit 100 ccm dieser Lösung kochten, blieb dieselbe völlig intact, und es wurden nicht mehr als 50 ccm Zehntel-Normalkalilauge zur Neutralisation verbraucht.

0.2475 g Acetylderivat erster Darstellung wurden zwei Stunden lang mit 50 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure, die noch mit 50 ccm Wasser verdünnt

war, unter Rückfluss gekocht. Beim Zurücktitriren wurden 81.6 ccm Zehntel-Normalkalilauge verbraucht.

0.2514 g Substanz zweiter Darstellung, genau ebenso verseift, erforderten 82.2 ccm Zehntel-Normalkalilauge.

In beiden Fällen erwiesen sich die verseiften und neutralisirten Lösungen linksdrehend und aus der bei mässiger Temperatur bis auf etwa 10—15 ccm concentrirten Lösung liess sich durch Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin eine krystallisirte, gelbe, schwer lösliche Verbindung gewinnen, welche in Aussehen und Schmelzpunkt (200°) mit Phenylglucosazon fast ganz übereinstimmte. Es ist somit in der That wieder Lävulose regenerirt worden und die Verseifung war demnach eine vollständige.

Die Pentacetyl-Lävulose ist ein hygroskopisches, zähes Harz; von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig wird sie leicht aufgenommen; in Ligroïn und in Schwefelkohlenstoff ist sie schwer löslich. In Wasser löst sie sich beim Erwärmen, und beim Kochen tritt partielle Verseifung ein. Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen. Auffallender Weise zeigt eine Lösung von Pentacetyl-Lävulose in Chloroform schwache Rechtsdrehung. Beim Kochen mit Eisessig und Kaliumdichromat findet rasch gänzliche Verbrennung statt, es entweicht viel Kohlensäure und im Rückstand lässt sich ausser Essigsäure keine organische Säure nachweisen. Mit essigsaurem Phenylhydrazin scheint Pentacetyl-Lävulose kein Hydrazon bilden, weder bei mehrtägigem Stehen der verdünnten essigsauren Lösung noch bei $1^1/_2$ stündigem Erwärmen in alkoholischer Lösung. In beiden Fällen wurde das mit Wasser und mit überschüssiger Soda versetzte ölige Reactionsproduct mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um das unveränderte Phenylhydrazin zu entfernen. Das ätherische Extract hinterliess beim Verdunsten ein harziges Product, in welchem sich kaum Spuren von Stickstoff nachweisen liessen, welches also lediglich aus Acetyl-Lävulose bestand.

Die Bildung des Pentacetyläthers ist unseres Wissens bisher das einzige directe Argument für die Fünfatomigkeit der Lävulose, während Skraup (Wiener Monatshefte X, 397) durch Behandlung dieses Kohlenhydrats mit Benzoylchlorid und Natronlauge nur einen vierfach benzoylirten Aether erhielt. Skraup nahm das Benzoylirungsproduct der Lävulose behufs Entfernung des hartnäckig anhaftenden Säurechlorids zunächst mit Alkohol auf, wusch dann das durch Wasser gefällte Product successive mit Sodalösung und mit Wasser und verjagte schliesslich den gebildeten Benzoësäureäthyläther durch Einleiten von Wasserdampf. Nach den Erfahrungen, welche wir über die Unbeständigkeit der Pentacetyl-Lävulose gegen kochendes Wasser gemacht

haben, scheint es uns sehr möglich, dass der Pentabenzoyläther durch die Behandlung mit Wasserdampf partiell verseift wurde.

Die Indifferenz der Pentacetyl-Lävulose gegen Phenylhydrazin lässt sich kaum durch die Annahme erklären, dass die Ketongruppe der Lävulose durch Anlagerung eines Moleküls Essigsäureanhydrid unwirksam geworden sei, da Derartiges bisher wenigstens bei anderen Ketonen noch nicht beobachtet worden ist. Die einfachste Deutung für dieses Verhalten würde folgende Formulirung der Pentacetyl-Lävulose bieten:

$$CH_2(OC_2H_3O).CH.CH(OC_2H_3O).CH(OC_2H_3O).C(OOC_2H_3O).$$
$$\qquad\qquad\qquad

Jedoch ist bis jetzt kein Vorgang bekannt, welcher genügende Aufklärung über die Art der Reduction der salpetersauren Salze in den Pflanzen zu geben vermöchte, da diese Umwandlung in neutral oder schwach sauer reagirenden Zellen vor sich geht und ein unter diesen Umständen wirkendes Reductionsmittel zu fehlen scheint.

Nitrate sind im Pflanzenreiche weit verbreitet; Berthelot fand sie in Dicotylen und Monocotylen, in Moosen und Farnen, in Wasser- und Landpflanzen. Sie werden aus dem Boden oder dem Wasser aufgenommen und können bis zu den Zeiten des Verbrauchs gespeichert werden[1]). Die Ansicht Berthelot's, dass salpetersaure Salze im Organismus der Pflanzen auch durch Oxydation von Ammoniak entstehen könnten, wurde durch E. Schulze und H. Molisch widerlegt; nur gewisse Spaltpilzarten können einen solchen Vorgang herbeiführen (Nitrification im Boden).

Da nun Nitrate von allen Pflanzen (ausgenommen sind nur manche niedere Pilze) zur Eiweissbildung verwendet werden können, im Eiweiss aber der Stickstoff zum Theil als Amid (der Rest als Imid oder tertiär gebunden) vorhanden gedacht werden muss, so kann man voraussetzen, dass auch eine Bildung von Ammoniak aus den Nitraten in den Pflanzenzellen bei der Eiweissbildung vorhergehen müsse.

Die physiologische Umwandlung von Salpetersäure in Ammoniak lässt sich am schönsten bei Spaltpilzculturen beobachten. Wenn man gewöhnliche Fäulnissbacterien in eine Lösung von 1 pCt. Pepton und 0.2 pCt. salpetersaurem Kali unter Zusatz von etwas (0.2 pCt.) Dikaliumphosphat bei Luftzutritt sich entwickeln lässt, so kann man schon nach wenigen Tagen die Bildung von Nitrit darthun und nach $1^1/_2$ bis 2 Monaten findet man das Kalium des Salpeters als saures kohlensaures Kali und den Stickstoff des Salpeters als kohlensaures Ammoniak vor[2]). — Wenn man jener Nährlösung noch 0.2 pCt. Aethylalkohol und etwa ebenso viel doppelkohlensaures Natron zusetzt und die Luft durch Quecksilber abschliesst, so findet eine Reduction des salpetersauren Kalis auf Kosten des Alkohols statt. Die Spaltpilze, welche mit der Peptonnahrung auch bei Luftabschluss sich längere Zeit recht gut entwickeln können, werfen den Sauerstoff des Salpeters auf den Alkohol, welch' letzterer dafür Wasserstoff an den Stickstoff des Salpeters abgiebt[3]). Die Untersuchung lässt nach mehre-

---

[1]) Nitrite werden in den Pflanzen nicht gespeichert, weil sie giftig wirken (H. Molisch). Nur in äusserst verdünntem Grade können sie von den Wurzeln aufgenommen werden und finden dann so rasch Verwendung, dass man sie nicht mehr nachweisen kann. — Molisch, Wien. Acad. Ber. 1887.

[2]) Da bei höherstehenden Pflanzen keine Anhäufung von Ammoniak stattfindet, ist sofortige Verarbeitung anzunehmen.

[3]) Man könnte den Vorgang auch unter Zuhülfenahme von Wasserspaltung erklären, doch würde dieser Vorgang einen grossen Umweg bedeuten.

ren Wochen erhebliche Mengen von Essigsäure erkennen[1]). Folgende Gleichung mag den Vorgang versinnlichen:

$$2(C_2H_6O) + NO_3K = C_2H_3KO_2 + C_2H_3(NH_4)O_2 + H_2O.$$

Dieses Resultat ist blos begreiflich, wenn wir den energischen Bewegungszustand im lebenden Protoplasma zu Hülfe nehmen. Wir haben hier ein Gebilde vor uns, welches aus einem äusserst labilen Eiweissstoff aufgebaut ist, also einen heftigen Schwingungszustand besitzt[2]), der beim Absterben wegen Umlagerung aufhört. Die intensiven Atomschwingungen theilen sich sowohl dem Alkohol als auch dem Salpeter mit und in diesem Zustand kann dann ein solcher Austausch stattfinden, wie es den bei starken Schwingungen wechselnden Affinitäten entspricht.

Ein Mittel, um diese Ansicht beweisen zu können, schien mir der mit Sauerstoff beladene Platinmohr zu sein, dessen energische Oxydationswirkungen ich mir so erklärte, dass die Wärmeschwingungen beim Uebergang in das Platinatom eine Modification erfahren und den am Platin verdichteten Sauerstoff in einen correspondirenden Schwingungszustand versetzen[3]). So konnten möglicherweise ausser den Oxydationswirkungen noch solche Vorgänge ermöglicht werden, welche lediglich von einem gesteigerten specifischen Schwingungszustand abhängen, wie jene Ueberführung von Nitrat in Ammoniak. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt: Reinste krystallisirte Dextrose (5 g) und salpetersaures Kali (0.5 g) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 50 g sehr wirksamen mit Sauerstoff beladenen Platinmohrs[4]) 6 Stunden auf 60—65° erwärmt, worauf das sauer reagirende Filtrat verdunstet und in einem Kolben kalt mit etwas überschüssigem Kalkbrei versetzt wurde. Sofortige Bläuung eingehängten rothen Lackmuspapiers, sowie ein ziemlich starker Ge-

---

[1]) Auch Milchsäure liefert unter diesen Umständen Essigsäure.

[2]) Vergl. meine Abhandlung: Chemische Bewegung, im Biolog. Centralblatt IX, No. 16.

[3]) Wäre die noch vielfach verbreitete Ansicht richtig, dass der Sauerstoff lediglich in Folge seiner Verdichtung im Platinmohr so wirksam sei, so müsste der in Apparaten comprimirte Sauerssoff in ähnlicher Weise oxydirend auf Alkohol, Wasserstoff etc. wirken können wie der Platinmohr, was durchaus nicht der Fall ist. Nur solche Processe, die durch molecularen Sauerstoff schon unter gewöhnlichem Druck vor sich gehen, erfahren eine Beschleunigung bei erhöhtem Druck, z. B. Oxydation alkalischer Pyrogallollösung. Aber selbst hier giebt es Ausnahmen; denn es wird die gewiss unerwartete Thatsache berichtet, dass der Phosphor im comprimirten Sauerstoff zu leuchten aufhöre.

[4]) Dasselbe war nach der kürzlich von mir beschriebenen Methode dargestellt; diese Berichte XXIII, 289.

ruch liessen über das Freiwerden von Ammoniak nicht den geringsten Zweifel[1]).

Bei einem zweiten Versuch wurde das entstandene Ammoniak quantitativ bestimmt. 3 g Kaliumnitrat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 110 g Platinmohr 6 Stunden auf 60—70° erwärmt, das zum Syrup eingeengte Filtrat mit etwas Kalkbrei versetzt und unter einer Glasglocke über 25 ccm Normalschwefelsäure 5 Tage stehen gelassen. Die Titration der Säure ergab nun, dass 4.5 ccm durch Ammoniak neutralisirt waren, entsprechend 0.0765 g Ammoniak oder 0.0630 g Stickstoff. Da nun 1 g Kaliumnitrat 0.128 g Stickstoff enthält, waren somit 45.6 pCt. des Nitratstickstoffs in Ammoniak übergegangen. — — Wurde genau unter den gleichen Bedingungen der Versuch ohne Platinmohr ausgeführt, sowohl mit als ohne Zusatz von etwas Oxalsäure, so war keine Spur Ammoniak nachzuweisen, was vorauszusehen war.

Man könnte einwenden, dass möglicherweise durch die oxydirende Wirkung des Platinmohrs unter andern stark reducirende Dialdehyde oder Ketonaldehyde aus der Dextrose entstehen, denen eine reducirende Wirkung auf Nitrate eigen sein möchte. Deshalb wurde noch ein Controlversuch gemacht. Der mit Sauerstoff beladene Mohr wurde zuerst mit schwach alkalischem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen, dann mit ebenso starker Dextroselösung wie oben gleicherweise erwärmt, das sauer reagirende Filtrat mit 0.5 g Salpeter 6 Stunden digerirt und nach dem Eindampfen wie oben geprüft: es wurde keine Spur Ammoniak gefunden. Der Versuch wurde mit der Variation wiederholt, dass die Dextroselösung bei 15—18° mit dem Platinmohr 24 Stunden lang in Berührung blieb, und das saure Filtrat hierauf mit dem Salpeterzusatz erwärmt wurde; das Resultat war ebenso ein negatives.

Sogar einer der am stärksten reducirenden Aldehyde, der Formaldehyd, vermag aus Nitraten kein Ammoniak, welches hier als Hexamethylenamin nachweisbar sein müsste, zu bilden, wie mir mehrere Versuche klar ergeben haben.

Es gehen also bei dem oben beschriebenen Process zwei Vorgänge nebeneinander vor sich: 1) die directe Oxydation der Dextrose zu Säuren (hauptsächlich Glucon- und Zuckersäure), wobei der am Platin verdichtete Sauerstoff langsam verbraucht wird, und 2) der Atomaustausch zwischen Dextrose und Kaliumnitrat, wobei der am Platin verdichtete Sauerstoff lediglich als schwingendes Agens wirkt und keinem Verbrauch unterliegt. In dem Maasse, als ersterer Process fortschreitet,

---

[1]) Der Geruch war rein ammoniakalisch und deutete nicht auf Beimengung anderer flüchtiger Basen. Diese Ammoniak haltige Luft erzeugte starke Nebel mit Salzsäure und einen gelbrothen Niederschlag im Nessler'schen Reagens.

muss letzterer beeinträchtigt werden und in der That kann der einmal benutzte Platinmohr keine solche katalytische Wirkung mehr ausüben, es sei denn, dass er wieder mit molecularem Sauerstoff beladen wird [1]).

Als ich den Versuch mit Methylalkohol statt Dextrose ausführte (10 g CH_4O; 0.5 g KNO_3; 100 g Wasser; 80 g Platinmohr), fand ich, dass der Methylalkohol so rasch den Sauerstoff des Mohrs in Beschlag nahm, dass die Wirkung auf das Nitrat nur äusserst gering war und nur Spuren von Ammoniak und Hexamethylenamin aufgefunden werden konnten.

Man darf wohl annehmen, dass mit unserem Versuch ein Vorgang der lebenden Pflanzenzelle aufgeklärt und nachgeahmt wurde. In beiden Fällen setzt sich ein Bewegungszustand in chemische Action um. Das Platin im einen, das Protoplasma im andern Falle scheinen durch blossen Contact zu wirken, oder wie man sagt »katalytisch«. — Die Physiologen Lehmann und Ludwig haben schon in den fünfziger Jahren die grosse Analogie zwischen den Vorgängen in der lebenden Zelle und den katalytischen Wirkungen erkannt, doch hat ihr Hinweis bis jetzt keine Beachtung gefunden.

Als Nägeli 1879 seine Theorie der Gährung aufstellte, folgerte er, dass eine Uebertragung eines specifischen Bewegungszustandes aus dem lebenden Protoplasma der Hefe auf die Zuckermoleküle stattfinde und dass jener Bewegungszustand mehr von gewissen Atomen und Atomgruppen als von ganzen Eiweissmolekülen ausgehe [2]). Von da bis zur Folgerung, dass das lebende Protoplasma ein labiler Stoff sei, der durch chemische Umlagerung beim Absterben passiv wird, ist sicher nur ein kleiner Schritt. Nägeli's Anschauung des Gährungsvorganges ist aber übertragbar auf viele andere Vorgänge der Zelle, die keine Gährungen sind. Ja selbst der merkwürdigste aller chemischen Vorgänge in der lebenden Natur, die Umwandlung von Kohlensäure in Kohlehydrate wird sicherlich nur auf der Uebertragung eines specifischen Bewegungszustandes beruhen, der sich zusammensetzt aus den Schwingungen lebendiger Materie und den Schwingungen des vom Chlorophyll absorbirten Lichtes [3]). Wenn sich hierbei, wie wohl am wahrscheinlichsten ist, zuerst Formaldehyd bildet, so ähnelt

---

[1]) Dieses Beladen kann nach gründlichstem Auswaschen einfach durch Trocknen in möglichst reiner Luft geschehen oder rascher durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd, das jedoch frei von Chlor, resp. Baryumchlorid sein muss. Ersteres Verfahren ist jedoch ausgiebiger.

[2]) Theorie der Gährung. S. 26. Anmerkung.

[3]) Vergl. die Theorien Pringsheim's und Reinke's.

dieser Process weit mehr einer Spaltung, als einem eigentlichen Reductionsvorgang; denn zu dem letzteren gehört ein reducirender Stoff. Letzterer fehlt aber und der Sauerstoff wird frei:

$$CO_3H_2 = COH_2 + O_2.$$

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

---

100. Eug. Lellmann und W. Otto Müller: Ueber γ-Conicein, Conyrin und inactives Coniin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. März.)

Vor ungefähr einem Jahre hat der Eine[1]) von uns über ein Conicein berichtet, welches aus dem am Stickstoff gechlorten Coniin, $C_8H_{16}NCl$, durch Behandlung mit alkoholischem Kali dargestellt worden war. Bis auf den Siedepunkt, welchen wir um 2° niedriger fanden, stimmte die Base in ihren Eigenschaften mit dem von A. W. Hofmann[2]) aus Coniin, Brom und Natronlauge gewonnenen γ-Conicein überein, und auch diese kleine Differenz ist jetzt geschwunden, da unsere durch das Zinndoppelsalz gereinigte Base nunmehr ebenfalls bei 173° siedet.

Ferner war früher die optische Inactivität des Coniceïns in ungefähr 40procentiger alkoholischer Lösung constatirt worden; wir haben neuerdings die unvermischte Verbindung im Decimeterrohr untersucht und sie auch so als nicht drehend befunden.

Wir haben ausserdem das Conicein nach der Hofmann'schen Methode dargestellt und konnten uns durch directen Vergleich überüberzeugen, dass keinerlei Unterschied zwischen beiden Präparaten besteht.

Auch über die Constitution des γ-Coniceïns hatte der Eine von uns auf Grund der optischen Inactivität und der am Piperideïn und ähnlichen Substanzen gemachten Erfahrungen über Polymerisation[3])

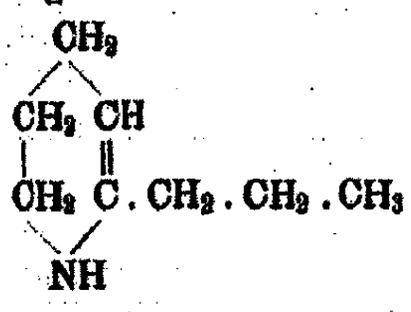
---

[1]) Lellmann, diese Berichte XXII, 1000.

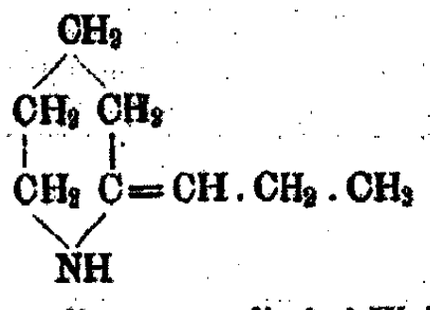
[2]) Diese Berichte XVIII, 111.

[3]) Lellmann, diese Berichte XXII, 1337.

eine ziemlich wohlbegründete Ansicht ausgesprochen; es war nur noch die Möglichkeit zwischen den beiden Formeln



und



gelassen, aber zugleich betont worden, dass die erstere die bei Weitem wahrscheinlichere sei.

Behufs experimenteller Entscheidung der Frage lag es am nächsten, das γ-Coniceïn der Wasserstoffentziehung zu unterwerfen, welche nur beim Zutreffen der ersteren Constitutionsformel in einfacher Weise zu einem Propylpyridin führen konnte. Da wir nun in der That α-Propylpyridin leicht aus dem γ-Coniceïn darstellen konnten, so wird man wohl nicht mehr über die Constitution dieses Coniceïns im Zweifel sein.

Die Entziehung von Wasserstoff wurde unter Benutzung der Hofmann'schen Zinkstaubmethode ausgeführt, indem man, da das Chlorhydrat der Base wegen seiner Zerfliesslichkeit ungeeignet erschien, das gut krystallisirte Zinnchloriddoppelsalz, mit der zehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt, aus einer Verbrennungsröhre der Destillation unterwarf. Die Menge des hierbei entweichenden Wasserstoffs kam der von der Theorie geforderten sehr nahe, und in der Vorlage sammelte sich ein gelbliches, grün fluorescirendes Oel an, welches sich beim Zusammenbringen mit Salzsäure fast ganz löste. Die so gewonnene Lösung wurde behufs Entfernung nicht basischer Substanzen mit Aether ausgeschüttelt, sodann mit überschüssigem Alkali versetzt und im Dampfstrome destillirt; hierbei blieben einige braune Schmieren zurück, während sich in der Vorlage über dem Wasser ein fast farbloses Oel ansammelte. Das Destillat haben wir mit Salzsäure angesäuert, in der Wärme mit Natriumnitrit versetzt, etwa gebildetes Nitrosamin durch Ausschütteln mit Aether entfernt, dann wieder alkalisch gemacht und die Base mit Wasser überdestillirt. Dieselbe war nun ganz farblos und gab beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösung nicht mehr die charakteristische Reaction des γ-Coniceïns.

Behufs Identificirung der Base mit α-Propylpyridin haben wir dieselbe in das Platindoppelsalz übergeführt, um den Schmelzpunkt derselben zu prüfen, welcher, wie Ladenburg[1]) in seiner Arbeit über synthetisches Coniin angiebt, bei 159—160° liegt. Wir fanden indessen an unseren häufig umkrystallisirten Präparaten stets den Schmp. 172°, so dass wir glaubten, eine anders zusammengesetzte Base unter Händen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 247, 20.

zu haben. Eine Platinbestimmung lieferte indessen eine mit der Zusammensetzung eines Propylpyridinchloroplatinats befriedigend übereinstimmende Zahl:

0.2010 g Salz ergaben 0.0607 g Platin.

Ber. für $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	29.86	30.19 pCt.

Andererseits fanden wir an unseren gut ausgebildeten Krystallen dieselben Winkel, wie sie Ladenburg angiebt. Wir beobachteten an Flächen die Pyramiden o und ω, die Basis c, sowie ziemlich selten das Klinodoma q; das Pinakoïd a wurde nicht gefunden. Folgende Winkelmessungen:

$$o : \omega = 51^\circ\ 36'$$
$$c : o = 63^\circ\ 6'$$
$$o : o = 81^\circ\ 30'$$

stimmen genügend mit den von Ladenburg angegebenen Zahlen überein.

Unter diesen Umständen haben wir die Destillation des salzsauren Coniins mit Zinkstaub wiederholt, um ein Vergleichsobject zu gewinnen. Das resultirende Platindoppelsalz war von dem aus γ-Conicein entstandenen in keiner Weise zu unterscheiden, es schmolz wie dieses bei 172° und zeigte dieselbe Krystallform.

Die Analysen ergaben die erwartete Zusammensetzung eines Propylpyridinchloroplatinats.

0.2188 g lieferten 0.2400 g Kohlendioxyd und 0.0816 g Wasser.
0.1942 g ergaben 0.0577 g Platin.

Ber. für $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	29.50	29.91 pCt.
H	3.68	4.14 »
Pt	29.86	29.71 »

Das aus dem Platindoppelsalz abgeschiedene Propylpyridin siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen völlig constant bei 168° (uncorr.) unter einem Atmosphärendruck von 740 mm. Hofmann hat für sein Präparat 166—168° bei 758 mm angegeben, und Ladenburg bemerkt, dass seine Base die von Hofmann geschilderten Eigenschaften (abgesehen von einer Fluorescenz, die auch wir nicht beobachteten) besessen habe.

Der Unterschied der freien Basen ist demnach gering; die Schmelzpunktsdifferenz der Platinate fiel indessen um so mehr auf, als auch unsere unreinsten Präparate in keinem Falle unter 168° schmolzen. Da nun Hr. Prof. Ladenburg auf eine diesbezügliche Anfrage in dankenswerther Weise mittheilte, dass seine Schmelzpunktangabe auf keinerlei Irrthum beruhe, und dass er die Untersuchung über das

Conyrin entsprechend der Wichtigkeit des Gegenstandes sehr sorgfältig vorgenommen habe, so kann wohl nicht daran gezweifelt werden, dass das Conyrinplatinat in zwei Zuständen von verschiedenem Schmelzpunkt vorkommen kann, welche sich nicht in einander überführen lassen und die gleiche Krystallform besitzen. Es liegt wohl am nächsten, diese Erscheinung durch eine ähnliche, feinere Isomerie, wie sie der Eine von uns an einigen Chinolinderivaten beobachtet hat, zu erklären, durch eine Isomerie, welche die äussere Gestalt des Moleküls vielleicht nur wenig oder gar nicht beeinflussen würde und daher eine Aenderung der Krystallform wohl nicht nothwendig hervorzurufen brauchte, man müsste denn geneigt sein, die von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Winkeldifferenzen (bis zu 1°) hierauf zurückzuführen.

Dass dergleichen auffällige Erscheinungen auch bei anderen Pyridinderivaten vorkommen, zeigen die Beobachtungen Ostwald's[1]) über die Picolinsäure. Diese Säure verhält sich nämlich beim Untersuchen der Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen ganz wie ein Gemisch von mehreren Pyridincarbonsäuren, deren Isomerie ebenfalls auf einer verschiedenen Vertheilung der sogen. inneren Bindungen des Pyridinringes beruhen könnte. Dasselbe eigenthümliche Verhalten zeigt sich auch an einer Oxypyridincarbonsäure.

Ladenburg[2]) hat Analoges am β-Picolin beobachtet. Diese Base siedete, wenn sie aus Glycerin, Phosphorpentoxyd und Acetamid gewonnen war, bei 142—144° (corr.), war sie aber aus Strychnin dargestellt, bei 148—149°. Die Salze liessen sich indessen nicht von einander unterscheiden.

Da wir aus γ-Conicein und Coniin durch Wasserstoffentziehung dasselbe Propylpyridin erhalten haben, so ergiebt sich, dass die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der ersteren Base im Pyridinringe und nicht in der Seitenkette enthalten sind, und dass daher dem γ-Conicein die oben angeführte Constitution zukommt. Bei dieser Gelegenheit sei noch bemerkt, dass das γ-Conicein neben Conyrin beim Destilliren des salzsauren Coniins mit Zinkstaub zu entstehen scheint, wenigstens zeigte unser hierbei gewonnenes Basengemenge, ehe es mit salpetriger Säure behandelt worden war, beim Eindampfen mit Salzsäure ganz die charakteristischen Farbenerscheinungen des γ-Conicins.

Nachdem somit die Constitution der aus α-Propylpiperidin mit Brom und Natronlauge entstehenden Base ermittelt wurde, ist man berechtigt, die Atomanordnung der von Ladenburg[3]) in analoger

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. III, 385.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 8.
[3]) Diese Berichte XX, 1645.

Weise aus α-Methyl-, α-Aethyl- und α-Isopropylpiperidin dargestellten secundären Piperideïnbasen allgemein folgendermaassen zu formuliren:

Behandelt man das γ-Coniceïn anhaltend mit Salzsäure und Zinn in der Wärme, so wird es glatt zu Coniin reducirt. Nach beendigter Einwirkung haben wir das Reactionsproduct mit Alkali übersättigt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben; dem Destillat wurde sie mit Aether entzogen, in dieser Lösung mit Potasche entwässert, dann vom Aether befreit und rectificirt. Der Siedepunkt lag bei 165—166°. Im Polarisationsapparat zeigte das Coniin sich, wie zu erwarten war, völlig inactiv.

Ein Theil der Base wurde in salzsaurer Lösung eingedampft und das entstandene luftbeständige Coniinchlorhydrat aus Aetheralkohol umkrystallisirt; wir beobachteten an den hübschen, feinen Nadeln den Schmelzpunkt 213°, während Ladenburg[1]) für das Chlorhydrat seines aus Allylpyridin mit Natrium und Alkohol erhaltenen inactiven Coniins 202—203° angiebt. Auch als wir unser Salz fünfmal aus Aetheralkohol umkrystallisirten, ergab sich immer wieder ein Product, welches bei 213° schmolz.

Es scheint, als ob die Behandlung mit Zinn- und Salzsäure diese Basen reinige, denn wir haben gefunden, dass das Chlorhydrat des rechtsdrehenden Coniins, welches in Uebereinstimmung mit der Angabe Ladenburg's bei 218° schmolz, nach der Einwirkung dieser Agentien den Schmelzpunkt 221° zeigte. Es sei noch bemerkt, dass wir diese Schmelzpunkte mit einem Thermometer bestimmt haben, welches mit dem Luftthermometer verglichen und corrigirt worden war, selbstverständlich unter Berücksichtigung der Differenz, welche zwischen beiden bestehen muss.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 81.

101. E. Dürkopf und H. Göttsch: Ueber Pyridinderivate aus Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd.

(Eingegangen am 8. März.)

Die glatte Synthese des Aldehydcollidins[1]) (aus Acetaldehydammoniak und Paraldehyd), sowie eines Parvolins[2]) (aus Propionaldehyd und Paraldehyd) veranlasste uns, die Einwirkung von Propionaldehyd auf Propionaldehydammoniak näher zu untersuchen, obgleich es von vornherein feststand, dass die zu erwartende Base mit dem von Waage[3]) zuerst durch Erhitzen von Propionaldehydammoniak dargestellten und von Hoppe[4]) näher untersuchten Parvolin identisch sein würde.

Durch eine erneute Untersuchung der Oxydationsproducte sollte aber die Stellung der Alkylgruppen, welche nach Waage die $\alpha\gamma$, nach Hoppe die $\alpha\beta'$-Stellung einnehmen, endgültig entschieden werden.

Die Componenten wurden in dem sich aus der Gleichung

$$C_3H_6ONH_3 + 2C_3H_6O = C_9H_{13}N + H_2 + 3H_2O$$

ergebenden Mengenverhältniss (Propionaldehydammoniak 4 g Propionaldehyd 6.5 g) in Einschmelzröhren 6 Stunden auf 205—210° erhitzt; die Röhren zeigen beim Oeffnen keinen oder in seltenen Fällen nur wenig Druck. Das Reactionsproduct, welches eine rothbraune Masse bildet und als eine deutlich abgegrenzte Oelschicht auf dem gleichzeitig abgespaltenen Wasser schwimmt, wird zur Entfernung der nichtbasischen Bestandtheile (Kohlenwasserstoffe etc.) in salzsaurer Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, das Chlorhydrat durch Natronlauge zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf, mit dem sie schwer flüchtig ist, übergetrieben; dieses Reinigungsverfahren wurde nochmals wiederholt. Aus 44 Röhren erhielten wir 130 g trockne Rohbase, das ist etwa 40 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das Rohproduct war, wie der Geruch lehrte, ein Gemenge von Pyridin- und Piperidinbasen, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung trennen liessen.

Die tertiären Basen wurden durch etwa 20malige fractionirte Destillation in die beiden Hauptfractionen 197—199° und 219—221° zerlegt.

Fraction 197—199°.

Die durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigte Base ist ein farbloses, licht- und luftbeständiges Oel, welches unter einem Druck von

---

[1]) Dürkopf, diese Berichte XX, 444.
[2]) Dürkopf und Schlaugk, diese Berichte XXI, 332.
[3]) Waage, Monatshefte IV, 708.
[4]) Hoppe, Monatshefte IX, 634.

763.5 mm bei 198—199 (corr.) (Waage 198—200° corr.) siedet; dieselbe besitzt im Wesentlichen die von Waage angegebenen Eigenschaften; sie hat einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch und riecht nicht, wie Waage und Hoppe angeben, intensiv aromatisch, koniinartig. (Waage und Hoppe's Base war sicher noch durch secundäre Basen verunreinigt.)

Eine krystallographische Untersuchung des Platinsalzes ergab, dass dasselbe die von Köchlin (siehe Waage) angegebene Flächenausbildung und die gleichen Winkel zeigt und somit an der Identität der beiden Basen nicht zu zweifeln ist.

Die Elementaranalysen sowie eine Stickstoffbestimmung lieferten die einem Parvolin entsprechenden Zahlen.

	Ber. für $C_9H_{13}N$	Gefunden I.	II.	
C	80.00	79.61	—	pCt.
H	9.63	10.01	—	»
N	10.37	—	10.57	»

Das Platindoppelsalz bildet bis zu 3 mm grosse, monokline Krystalle, welche bei 189° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Das Golddoppelsalz, $C_9H_{13}NHCl, AuCl_3$, von Waage als in zerfliesslichen Nadeln krystallisirend, von Hoppe als ein Oel beschrieben, fällt als bald erstarrendes Oel; aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, bildet es citronengelbe, stark glänzende Flitter vom Schmelzpunkt 81—82°, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und an der Luft keineswegs zerfliessen.

0.2610 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.1078 g Gold.

	Ber. für $C_9H_{13}NHClAuCl_3$	Gefunden
Au	41.35	41.31 pCt.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{13}NHCl, 3HgCl_2$, fällt entgegen den Angaben Hoppe's, der es nur ölig erhielt, sofort als krystallinischer Niederschlag; aus schwach salzsäurehaltigem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, scheidet es sich in langen, spiessigen Nadeln vom Schmelzpunkt 117—119 ab.

Die Quecksilber- und Chlorbestimmung lieferten folgende Werthe:

0.5173 g gaben 0.3652 g Schwefelquecksilber.
0.5874 g gaben 0.5861 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_9H_{13}NHCl\,3HgCl_2$	Gefunden
Hg	60.97	60.70 pCt.
Cl	25.17	24.69 »

Oxydation.

Da nach den Angaben von Waage und Hoppe dieses Parvolin als ein zweifach substituirtes Pyridin aufgefasst werden musste, so versuchten wir durch gemässigte Oxydation einer Alkylgruppe eine alkylirte (Methyl- bezw. Aethyl-) Pyridinmonocarbonsäure zu erhalten. Das Kaliumpermanganat wurde in 2procentiger Lösung angewendet, und die Base bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Die Reaction, welche sofort beginnt und in zwei Tagen beendigt ist, wird von einem unangenehm brennenden Geruch begleitet, der mit fortschreitender Oxydation mehr und mehr verschwindet.

Nachdem das Manganhydroxyd entfernt war, wurde das Kaliumsalz der entstandenen Säure in das schwer lösliche Silbersalz übergeführt und dieses nach gehörigem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Verdunsten des Filtrats schied sich eine geringe Menge einer schwer löslichen Säure ab, von der abfiltrirt wurde; beim Eindampfen zur Trockne blieb die erwartete Säure als weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse zurück. Die noch kalihaltige Säure wurde in das schwer lösliche blaugraue Kupfersalz verwandelt und letzteres lange und wiederholt mit Wasser ausgekocht und gewaschen. Da aber die aus diesem Salze abgeschiedene Säure beim Verbrennen auf dem Platinblech noch einen anorganischen Rückstand hinterliess, so wurde dieselbe noch 8—10 Mal in das Silber- bezw. Kupfersalz übergeführt, ohne dass es uns gelungen wäre, eine absolut kalifreie Säure zu erhalten; der Schmelzpunkt liegt bei 150—151°.

Um jedoch die Zusammensetzung der neuen Säure ermitteln zu können, wurde das Platindoppelsalz hergestellt. Dasselbe scheidet sich aus absolutem Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in feinen Nadeln ab, welche sich bei 260° allmälig zersetzen und in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind.

Die Analysen ergaben Werthe, welche auf ein mit 1 Molekül Alkohol krystallisirendes Platinsalz einer Dimethyl- bezw. Aethylpyridinmonocarbonsäure deuten.

I. 0.2684 g Substanz gaben 0.2812 g Kohlensäure, die Wasserbestimmung ging verloren.

II. 0.1352 g Substanz gaben 0.1437 g Kohlensäure und 0.0448 g Wasser.

III. 0.2071 g Substanz hinterliessen 0.0531 g Platin.

	Berechnet	Gefunden			
für $(C_8H_9NO_2, HCl)_2 . PtCl_4 + C_2H_6O$		I.	II.	III.	
C	28.54	28.58	28.98	—	pCt.
H	3.44	—	3.68	—	»
Pt	25.63	—	—	25.64	»

0.4621 g Platinsalz verloren bei 122° 0.0303 g an Gewicht.

Ber. für $(C_8H_9NO_2HCl)_2PtCl_4 + C_2H_6O$ für 1 Molekül C_2H_6O	Gefunden
6.8	6.55 pCt.

0.2170 g des alkoholfreien Salzes hinterliessen 0.0593 g Platin.

Ber. für $(C_8H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.28	27.30 pCt.

Um eine vollständige Oxydation der Seitenketten zu erzielen, wurde die Base mit der entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung versetzt. Das in Alkohol nicht lösliche Kaliumsalz der Säure wurde in das schwerlösliche Silbersalz übergeführt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Säure wurde zur weiteren Reinigung in das schwerlösliche Kupfersalz verwandelt, welches sich beim Erwärmen als himmelblauer krystallinischer Niederschlag abscheidet. Die aus dem Kupfersalze in der bekannten Weise abgeschiedene Säure (noch nicht umkrystallisirt) ist der Isocinchomeronsäure ausserordentlich ähnlich und wie diese in kaltem wie heissem Wasser schwer löslich; sie scheidet sich aus heissem Wasser als weisses, zartes, glänzendes Pulver ab, welches bei langsamem Erhitzen bei 223°, bei rascherem Erhitzen zwischen 223—239° schmilzt. Die Säure enthält kein Krystallwasser.

Die Elementaranalysen ergaben Zahlen, welche auf eine Methylpyridindicarbonsäure, aber nicht auf eine Pyridindicarbonsäure stimmten.

I. 0.1403 g Substanz gaben 0.2698 g Kohlensäure und 0.0546 g Wasser.
II. 0.1421 g Substanz lieferten 0.2740 g Kohlensäure und 0.0552 g Wasser.

Ber. für $C_5H_2(CH_3)N(CO_2H)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C 53.03	52.41	52.59 pCt.
H 3.89	4.32	4.31 »

Dieselbe Säure entsteht in geringer Menge bei der Darstellung der vorher beschriebenen Säure, $C_8H_9NO_2$, welche dementsprechend als eine Dimethylpyridinmonocarbonsäure aufzufassen ist.

Das vorliegende Parvolin muss daher als ein Dimethyläthylpyridin aufgefasst werden.

Die Angaben von Waage und Hoppe, welche bei der Oxydation desselben Parvolins Lutidinsäure resp. Isocinchomeronsäure erhalten zu haben glaubten, bestätigen sich also nicht.

Nach allen ihren Eigenschaften ist die Säure identisch mit der von Dürkopf und Schlaugk durch Oxydation ihres Parvolins erhaltenen Methylpyridindicarbonsäure; darnach müssten die Seitenketten des sogenannten Waage'schen Parvolins ebenfalls in $\alpha\beta\beta'$-Stellung stehen. Der sichere Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch die vollständige Oxydation des Parvolins zur Tricarbonsäure erbracht.

Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Oxydation in der Wärme vorzunehmen; die entstandene Säure wurde durch das Kupfersalz abgeschieden, welches schon in der Kälte als blaugrüner, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag fällt. Dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die freie Säure zur weiteren Reinigung nach der Vorschrift von J. Weber in das saure Silbersalz übergeführt. Dasselbe krystallisirt in grossen, rosettenförmig vereinigten Blättern.

0.2024 g Substanz hinterliessen 0.0986 g Silber.

Ber. für $C_6H_2N(CO_2H)(CO_2Ag)_2 + 1^1/_2H_2$		Gefunden
Ag	48.86	48.71 pCt.

Die aus dem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet harte, kugelige Aggregate, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig schwer löslich sind und bei 318° schmelzen; reine Carbodinicotinsäure, für deren Uebersendung uns Hr. J. Weber zu Dank verpflichtete, zeigte unter denselben Bedingungen den gleichen Schmelzpunkt.

0.1526 g Substanz gaben 0.2188 g Kohlensäure und 0.0534 g Wasser.

Ber. für $C_6H_2N(CO_2H)_3 + 2H_2O$		Gefunden
C	38.87	39.10 pCt.
H	3.65	3.88 »

Das sogenannte Waage'sche Parvolin stimmt, wie die erneute Untersuchung zeigt, in seinen Oxydationsproducten sowie in fast allen seinen sonstigen Eigenschaften mit einer Base überein, welche Dürkopf und Schlaugk vor einiger Zeit beschrieben haben. Dieselben erhielten durch Condensation von Propionaldehydammoniak und Paraldehyd ein bei 188° siedendes Parvolin, welches sich durch seine Salze und durch seine Oxydationsproducte so wesentlich von der Waage'schen Base unterschied, dass eine Identität der beiden Parvoline nicht anzunehmen war. Gegen eine solche Annahme spricht scheinbar der damals von uns beobachtete niedrigere Siedepunkt (188°) sowie das abweichende, krystallographische Verhalten des Platindoppelsalzes. Was den Siedepunkt der Base anbetrifft, so kann derselbe entweder durch irgend welche Beimengungen (Wasser u. s. w.) heruntergedrückt oder je nach der Darstellungsweise der Base (vergl. β-Picolin) verschieden sein. Das Platindoppelsalz besitzt, wie wir uns neuerdings überzeugen konnten, die von Köchlin angegebenen Flächen und Winkel; leider waren die damals von Schlaugk gemessenen Krystalle nicht mehr vorhanden, so dass für die wiederholte Messung erst andere Krystalle aus dem noch vorhandenen Material gezogen werden mussten; ein Dimorphismus der Krystalle ist demnach nicht ausgeschlossen.

Ein weiterer Beweis für die Identität der beiden Basen folgt aus dem Vergleich ihrer Reductionsproducte. Das aus Propionaldehydammoniak und Paraldehyd erhaltene Parvolin wurde nach der be-

kannten Ladenburg'schen Methode durch Natrium in absolut alkoholischer Lösung reducirt.

Das bei 175—177° siedende Parpevolin gleicht in allen seinen Eigenschaften der später zu beschreibenden Hydrobase.

	Ber. für $C_9H_{19}N$	Gefunden I.	II.
C	76.60	76.54	76.64 pCt.
H	13.47	—	13.69 »

Das specifische Gewicht beträgt

bei 0° = 0.8628
» 10° = 0.8542
» 20° = 0.8474

bezogen auf Wasser von + 4° C.

Eine mit 0.0835 g Substanz nach Victor Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmung lieferte 15.1 cm Luft, gemessen bei 22.5° und 755.4 mm Druck; hieraus berechnet sich die Dampfdichte zu 4.78, während die Theorie 4.89 verlangt.

Das Jodcadmiumsalz, $(C_9H_{19}NHJ)_2CdJ_2$, besitzt die gleichen Eigenschaften wie die entsprechende Verbindung des später zu beschreibenden Parpevolins und schmilzt immer zwischen 120—135°.

	Ber. für $(C_9H_{19}NHJ)_2CdJ_2$	Gefunden
C	23.88	23.85 pCt.
H	4.33	4.34 »

Die übrigen Salze zeigen dasselbe Verhalten.

Die Constitution des genannten Parveolins lässt sich erst endgültig bestimmen, wenn die Stellung der beiden Methylgruppen bekannt ist. Zu dem Zweck haben wir die Dimethylpyridincarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in ein Lutidin übergeführt, dessen Oxydationsproduct (es kommen in Betracht Chinolinsäure ($\alpha\beta$), Isocinchomeronsäure ($\alpha\beta'$), Dinicotinsäure ($\beta\beta'$)) uns über die Stellung der beiden Methylgruppen Aufschluss geben muss, und über das wir in kürzester Zeit weiter berichten werden.

Die secundäre Base, welche, wie bereits erwähnt, mittelst der Nitrosoverbindung aus dem Rohproduct abgeschieden wurde, ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, bei 176—177° siedende Flüssigkeit von äusserst penetrantem, modrigem, an faules Heu erinnerndem Geruch.

Das Jodcadmiumsalz, $(C_9H_{19}NHJ)_2CdJ_2$, fällt auf Zusatz von Jodcadmium-Jodcalium zu einer Lösung des Chlorhydrats als sehr schnell erstarrendes Oel, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt; weisse schwerlösliche Nadeln, welche nicht scharf zwischen 120—130° schmelzen.

Das Chlor- und Jodhydrat sind zerfliesslich; Platin-, Goldchlorid, Pikrinsäure geben in verdünnter Lösung keine, in concentrirter ölige Fällungen. Um den Nachweis zu führen, dass sich dieses Parpevolin nur durch ein Plus von 6 Wasserstoffatomen von dem erwähnten Parvolin unterscheidet, wurde diese Base nach dem bekannten Verfahren des Hrn. Geheimraths Prof. Dr. Ladenburg mittelst Natrium in absolut alkoholischer Lösung reducirt. Die Hydrobase siedet ebenfalls bei 176—177° und besitzt auch sonst dieselben Eigenschaften; sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich; sie reagirt selbst in grosser Verdünnung noch stark alkalisch und erzeugt mit Salzsäure weisse Nebel.

I. 0.1267 g Substanz gaben 0.3560 g Kohlensäure und 0.1551 g Wasser.

II. 0.2269 g Substanz lieferten 20.5 ccm Stickstoff, gemessen bei 23° und 762.5 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{19}N$	Gefunden I.	II.
C	76.60	76.64	— pCt.
H	13.47	13.61	— »
N	9.93	—	10.24 »

Das specifische Gewicht beträgt:

bei 0° = 0.8635
» 10° = 0.8540
» 20° = 0.8474

bezogen auf Wasser von + 4° C.

Das Molecularvolumen des Parvolins beträgt 143.3, das der entsprechenden Piperidinbase 162.1; die Differenz für $3H_2$ ist = 19.8 für H_2 = 6.6, ein Werth, der mit der Horstmann'schen Hypothese annähernd übereinstimmt.

Eine nach Victor Meyer im Naphtalindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab folgende Resultate:

0.0385 g Substanz lieferten ein Luftvolumen von 6.4 ccm, gemessen bei 11° und 755.7 mm Druck.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte zu 4.85, während die Theorie 4.89 verlangt.

Das Jodcadmiumsalz $(C_9H_{19}NHJ)_2CdJ_2$ zeigt das schon beschriebene Verhalten.

0.2042 g Substanz lieferten 0.1740 g Kohlensäure und 0.0841 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_{19}NHJ)_2CdJ_2$	Gefunden
C	23.88	23.30 pCt.
H	4.33	4.57 »

Die übrigen Salze zeigen dieselbe Uebereinstimmung.

Die weitere Untersuchung hat demnach gelehrt, dass die Condensation zwischen Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd analog der Entstehung des symm. Trimethylpyridins aus Acetaldehydammoniak und Aceton im Sinne der folgenden Gleichung:

$$3C_3H_6ONH_3 + 6C_3H_6O = C_9H_{19}N + 2C_9H_{13}N + 9H_2O$$

verläuft.

Fraction 219—221°.

Dieselbe wurde zur vollständigen Reinigung in das Platindoppelsalz verwandelt und dieses nach wiederholtem Umkrystallisiren durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die neue Base ist ein farbloses, licht- und luftbeständiges Oel, welches glatt bei 216—217° (uncorr.) übergeht und einen schwachen an Nicotin erinnernden Geruch besitzt, sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Die Analysen ergaben, dass die Base ebenfalls die Zusammensetzung eines Parvolins besitzt.

I. 0.1407 g Substanz gaben 0.4110 g Kohlensäure und 0.1316 g Wasser.
II. 0.1130 g Substanz gaben 0.3306 g Kohlensäure und 0.1012 g Wasser.
III. 0.1888 g Substanz gaben 16.7 ccm Stickstoff, gemessen bei 12° und 770 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}N$	Gefunden I.	II.	III.	
C	80.00	79.66	79.78	—	pCt.
H	9.63	10.39	9.95	—	»
N	10.37	—	—	10.57	»

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{13}NHCl)_2PtCl_4$, bildet gelblich rothe Nadeln oder Säulen, welche in Wasser schwer löslich und bei 270° noch nicht geschmolzen sind.

I. 0.2316 g Substanz gaben 0.2719 g Kohlensäure und 0.0926 g Wasser.
II. 0.1588 g Substanz hinterliessen 0.0450 g Platin.

	Ber. für $(C_9H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.	
C	31.83	32.01	—	pCt.
H	4.13	4.44	—	»
Pt	28.63	—	28.57	»

Das Goldsalz $C_9H_{13}NHCl, AuCl_3$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in feinen, citronengelben bei 138—140° schmelzenden Nadeln.

I. 0.2271 g Substanz gaben 0.1374 g Kohlensäure und 0.0627 g Wasser.
II. 0.1500 g Substanz hinterliessen 0.0620 g Gold.

	Ber. für $C_9H_{13}NHCl, AuCl_3$	Gefunden I.	II.	
C	22.78	22.51	—	pCt.
H	2.95	3.06	—	»
Au	41.35	—	41.33	»

Das Quecksilbersalz, $C_9H_{13}NHCl, HgCl_2$, scheidet sich aus salzsäurehaltigem Wasser in langen, glänzenden Flittern, aus stark saurer Lösung in gut ausgebildeten anscheinend monoklinen Krystallen ab, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 158—159° schmelzen.

I. 0.2206 g Substanz gaben 0.2138 g Chlorsilber = 0.0529 g Chlor.

II. 0.3087 g Substanz gaben 0.1598 g Schwefelqueckeilber = 0.1878 g Quecksilber.

	Ber. für $C_9H_{13}NHCl, HgCl_2$	Gefunden I.	II.	
Cl	24.06	23.98	—	pCt.
Hg	45.19	—	44.63	»

Die Oxydationsversuche haben bislang keinen sicheren Aufschluss über die Constitution dieses Parvolins gegeben; die Analysen der Säure deuten auf eine Dimethylpyridindicarbonsäure.

I. 0.1353 Substanz g gaben 0.2684 g Kohlensäure und 0.0586 g Wasser.

II. 0.1145 Substanz g gaben 0.2284 g Kohlensäure und 0.0489 g Wasser.

	Ber. für $C_5H(CH_3)_2N(COOH)_2$	Gefunden I.	II.	
C	55.38	54.10	54.41	pCt.
H	4.61	4.81	4.75	»

Kiel, im März 1890.

---

102. Hugo Eckenroth und J. Rückel: Zur Kenntniss des kohlensauren Diphenylesters.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Dr. Eckenroth in Ludwigshafen a/Rh.]

(Eingegangen am 5. März.)

Einleitung.

Die ersten Angaben über die Darstellung des kohlensauren Diphenylesters sind in diesen Berichten II, S. 632 von Th. Kempf zu finden. Dieser Forscher erhielt durch Erhitzen von 3 Theilen Phenol und 2 Theilen flüssigem Phosgen auf 140—150° C. und nachheriges Behandeln des Röhreninhaltes mit verdünnter Natronlauge eine feste Substanz, welche aus heissem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirte und nach der Formel $C_{13}H_{10}O_3$ zusammengesetzt ist.

Nach 15jähriger Pause ist dieser Körper zum zweiten Male dargestellt und eingehender studirt worden. W. Hentschel[1]) stellte den kohlensauren Diphenylester gelegentlich einer Arbeit über »phenylirte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure« [2]) in grossem Maassstabe durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässrige Lösung von Phenolnatrium dar. Auch Richter[3]) gelang es, den Aether durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in ein Gemenge von Phenol und Aluminiumchlorid darzustellen. Er erhielt dabei aber ein Product vom Schmelzpunkte 88°.

Ganz besonderes Interesse gewann das Diphenylcarbonat, als dasselbe als Ausgangsproduct zur Darstellung der Salicylsäure nach Hentschel's Patent benutzt und bei dieser Gelegenheit fabrikmässig angefertigt wurde. Einige weitere Publicationen über das Diphenylcarbonat von Hentschel[4]) und Einem von uns[5]) zeigten die grosse Reactionsfähigkeit des Körpers, insbesondere die Prädestination der in ihm enthaltenen Carbonylgruppe zur Harnstoffbildung.

Specieller Theil.

Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Diphenylcarbonat.

Durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf geschmolzenes Diphenylcarbonat erhielt Hentschel[6]) Harnstoff. Der Eine von uns[7]) stellte durch Erhitzen unter Druck von Anilin mit Diphenylcarbonat den Diphenylharnstoff dar. Da wir im Verlaufe unserer Arbeit mehrfach der phenylirten Harnstoffe bedurften, so arbeiteten wir im Allgemeinen nach obigem Verfahren; es stellte sich jedoch heraus, dass hierbei gar kein Druck nothwendig ist. Durch einfaches Erhitzen nämlich von Diphenylcarbonat mit Anilin im Kolben am Rückflusskühler tritt die Reaction ein; je nach der angewandten Menge muss natürlich die Zeitdauer des Kochens bemessen werden und bedarf es zur Darstellung von 250 g Diphenylharnstoff circa 2—3 Stunden dauernden Einwirkens. Nach dieser Methode, also durch blosses Erhitzen der betreffenden Componenten, lassen sich viele zusammengesetzte Harnstoffe darstellen und sind beispielsweise von uns erhalten worden:

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 41. Diese Berichte XVII, 1287.
[2]) ibid.
[3]) ibid.
[4]) Diese Berichte XVII, 1287.
[5]) Diese Berichte XVIII, 516.
[6]) Diese Berichte XVII, 1287.
[7]) Diese Berichte XVIII, 516.

Diphenylharnstoff, Ortho- und Paraditolylharnstoff sowie Dinaphtylharnstoff.

Die Darstellung dieser Substanzen wird weiter unten beschrieben werden.

Einwirkung der Halogene Chlor, Jod, Brom auf Diphenylcarbonat.

Da die directe Einwirkung der Halogene auf Phenole und Phenoläther eine sehr unvollkommene ist, war es uns von Interesse zu erfahren, wie sich der Kohlensäurephenylester genannten Elementen gegenüber verhalte. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die directe Einwirkung des Chlors versucht. Doch konnte weder bei directer Chlorirung noch bei Hinzufügung von Chlorüberträgern ein Chlorsubstitutionsproduct erhalten werden. Der Phenoläther wurde theils in geschmolzenem Zustande mit Chlor behandelt, theils in Aether resp. Chloroform gelöst, ohne von Chlor angegriffen zu werden. Ein besseres Resultat erhielten wir bei der Einwirkung von Brom.

Darstellung des kohlensauren Dibromphenylesters.

Auf festes Diphenylcarbonat liessen wir bei gewöhnlicher Temperatur Brom einwirken. Die Reaction geht unter Bildung von Bromwasserstoff sofort vor sich. Um die Einwirkung vollständig zu machen, wurde noch etwa ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich keine Gasentwicklung mehr zeigte. Es blieb nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms eine weisse feste Masse zurück. Dieselbe krystallisirte aus heissem Alkohol in langen, seidenglänzenden weissen Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 169° schmolzen.

Die Krystalle sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Aether, heissem Ligroïn und Alkohol, schwer löslich in der Kälte in letzteren beiden Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Da ein Versuch, die Brombestimmung in dem erhaltenen Bromid durch Verbrennen mit chlorfreiem Calciumoxyd vorzunehmen, daran scheiterte, dass die Substanz beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter theilweiser Zersetzung sublimirt, so wurde die Brombestimmung nach der Methode von Carius ausgeführt. Das Ergebniss zweier Analysen ist folgendes:

I. 0.25 g Substanz gaben 0.2519 g Bromsilber und 0.1072 g Brom.

II. 0.25 g Substanz gaben 0.2516 g Bromsilber und 0.1070 g Brom.

	Ber. für $C_{13}H_8Br_2O_3$	Gefunden I.	II.
Br	43.01	42.88	42.80 pCt.

Was die Einwirkung von Jod auf das Diphenylcarbonat betrifft, so war dieselbe ebenso resultatlos wie die des Chlors. Nach der üblichen Methode wurde das Diphenylcarbonat in Alkohol gelöst, abwechselnd kleine Mengen von Quecksilberoxyd und Jod zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Es ist uns jedoch nicht gelungen, so ein Jodsubstitutionsproduct zu erhalten, da stets unverändertes Diphenylcarbonat zurückblieb. Diese theilweise negativen Ergebnisse stimmen mit den von Gautier[1]) gemachten Beobachtungen überein, welcher durch länger fortgesetzte Arbeiten zu dem Resultate gekommen ist, dass das Verhalten des Chlors gegenüber Verbindungen der aromatischen Reihe, welche eine Carbonylgruppe enthalten, derart ist, dass die Einführung dieses Elementes auf directem Wege fast unmöglich scheint.

Einwirkung von phenylirten Harnstoffen auf Diphenylcarbonat und Darstellung der phenylirten Carbaminsäureester.

A. W. Hofmann[2]) hat bei der Entdeckung des Phenylcyanats auf die ausserordentliche Reactionsfähigkeit dieses Körpers und namentlich auf diejenige seiner Eigenschaften aufmerksam gemacht, sich mit Alkoholen zu Urethanen zu vereinigen. Die doppelte Bindung des Stickstoffs im Phenylcyanat geht in eine einfache über, und während an den Stickstoff ein Wasserstoffatom des Alkohols oder Phenols tritt, tritt der ganze einatomige Rest des letzteren mit dem Kohlenstoff in Bindung. Die Versuche A. W. Hofmann's sind aber ausschliesslich mit einsäurigen Alkoholen und Phenolen angestellt.

Weitere Versuche in dieser Richtung haben dann W. Gebhard[3]), B. Kühn[4]) und Fr. Gumpert[5]) publicirt. H. Tessmer hat diese Untersuchungen auf polyhydrische Alkohole ausgedehnt und positive Resultate erhalten; ebenso haben R. Leuckart[6]) und M. Schmidt Untersuchungen dieser Art angestellt, namentlich bezüglich des Verlaufes der Reaction bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Endlich hat H. Snape[7]) die Reactionsfähigkeit mehrwerthiger Alkohole weiter untersucht und eine Reihe von phenylcarbaminsauren Alkyläthern dargestellt. Alle diese Autoren gingen von den isolirten Componenten aus. Nun hat aber der Eine von uns[8]) gezeigt, dass durch Einwirkung

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 1888, 6 Ser. 14, 337.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 74, 9.
[3]) Diese Berichte XVII, 3033.
[4]) Diese Berichte XVII, 2880.
[5]) Journ. für prakt. Chem. [2] 1, 119.
[6]) Diese Berichte XVIII, 968.
[7]) Diese Berichte XVIII, 873.
[8]) Diese Berichte XVIII, 2338.

von Diphenylcarbonat auf Diphenylharnstoff sich ein Gemenge beider Componenten im molecularen Verhältnisse bildet, welche dann in derselben Weise sich zu phenylirten Carbaminsäureäthern umsetzen. Eine Isolirung der beiden Componenten (Phenylcyanat und Phenol) aus diesem Gemenge ist noch nicht gelungen, da das Phenylcyanat ein allzu leicht zersetzbarer Körper ist und die Siedepunkte von Phenol (183°) und Phenylcyanat (166°) einander sehr nahe liegen.

Wir haben nun unsere Untersuchungen auf die Tolylverbindungen ausgedehnt. Von den entsprechenden Tolylisocyanaten ausgehend, hätten wir nach Analogie vorerwähnter Reactionen so zu dem Tolylcarbaminsäurephenylester gelangen müssen.

Unsere Untersuchungen bestätigten diese Annahme. Bezüglich der Leichtigkeit und Vollständigkeit der Umsetzung ist noch folgendes zu bemerken: Eine vollständige Umsetzung der beiden Componenten zu phenylirten Carbaminsäurephenyläthern ist, wie es scheint, bis jetzt nur bei dem Phenylcarbaminsäurephenyläther gelungen, und zwar erreichten dieselbe R. Leuckart[1]) durch Anwendung von Aluminiumchlorid und der Eine von uns durch längeres Stehenlassen des Gemenges der Componenten. Bei den übrigen und ebenso bei den weiter von uns dargestellten Tolylcarbaminsäurephenyläthern ist aber die Umsetzung nur eine theilweise und äusserst langsame, und zwar haben wir die Beobachtung gemacht, dass bei der Paraverbindung eine reichlichere und leichtere Umsetzung stattfindet als bei der entsprechenden Orthoverbindung. H. Snape[2]) erwähnt diese Thatsache mit folgenden Worten: »Phenylcyanat lässt sich, wie ich fand, meistens durch 10—16 stündiges Erhitzen im Einschlussrohr bei 100° mit dem betreffenden Phenol oder Alkohol verbinden, aber weder unter diesen Bedingungen noch bei längerer Digestion ist die Vereinigung eine vollständige. Aus dem Reactionsgemisch werden daher neben den unveränderten Componenten nur 12—14 pCt. der theoretischen Ausbeute an Urethanen erzielt.«

Einwirkung von Paraditolylharnstoff auf Diphenylcarbonat. Paratolylcarbaminsäurephenylester.

Der verwendete Paraditolylharnstoff wurde von uns in der Weise dargestellt, dass äquimoleculare Mengen von Paratoluidin vom Schmelzpunkt 43° und von Diphenylcarbonat in einem Kolben mit Rückflusskühler ca. 2 Stunden lang auf etwa 200° erhitzt wurden. Das Reactionsproduct erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, welcher in einem Porzellanmörser zerrieben, mit kaltem Alkohol gewaschen und mittelst der Saugpumpe abgesogen wurde. Es resultirte

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2338.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2428.

ein schneeweisses Krystallpulver. Dasselbe wurde in einer grösseren Menge kochenden Alkohols gelöst; beim Erkalten des Lösungsmittels krystallisirten schöne lange weisse Nädelchen aus, welche den Schmelzpunkt 260° zeigten:

8 g des so dargestellten Paraditolylharnstoffs und 7 g Diphenylcarbonat wurden in einer kleinen, tubulirten, mit Thermometer versehenen Retorte destillirt. Das übergehende Destillat bestand aus einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche sehr stark nach Tolylcyanat roch. Nach etwa 24stündigem Stehen schon war schwache Krystallbildung bemerkbar, und nach 14tägigem Stehen war der Geruch nach Cyanat fast vollständig verschwunden und der grösste Theil der Masse zu einem weissen Krystallgemenge erstarrt. Die Krystalle wurden von der noch übrigen öligen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Sie wurden in heissem Ligroïn gelöst. Nach dem Erkalten des Lösungsmittels krystallisirten weisse, feine, nadelförmige Krystalle aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 115° schmolzen. Nach Analogie der von Einem von uns [1]) beschriebenen Reaction hat sich der neue Körper gebildet, indem Diphenylcarbonat und Paraditolylharnstoff sich zunächst zu Tolylcyanat und Phenol und diese sich schliesslich zu Paratolylcarbaminsäurephenylester umsetzen nach den Formeln:

$$\text{I.}\quad CO{<}^{OC_6H_5}_{OC_6H_5} + CO{<}^{NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3}_{NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3} = 2CO\,.\,N\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 + 2C_6H_5\,.\,OH.$$

$$\text{II.}\quad CON\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 + C_6H_5\,.\,OH = CO{<}^{NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3}_{OC_6H_5}.$$

Bei der Elementaranalyse des Productes wurden folgende Werthe gefunden:

I. 0.2 g Substanz gaben 0.5411 g Kohlensäure und 0.1090 g Wasser.
II. 0.2 g Substanz gaben 0.5412 g Kohlensäure und 0.1105 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	74.01	73.78	73.80 pCt.
H	5.73	6.05	6.13 »

Die nach Kjeldahl's Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0.5 g Substanz gaben 0.0301 g Stickstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden
N	6.17	6.02 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 516.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Einwirkung von Orthoditolylharnstoff auf Diphenylcarbonat.

Orthotolylcarbaminsäureester.

Die Darstellung des Orthoditolylharnstoffs wurde auf die bei der Paraverbindung beschriebene Weise ausgeführt. Erwähnt soll nur noch werden, dass dazu wiederholt destillirtes Orthotoluidin vom constanten Siedepunkt 197° verwendet wurde. Die Esterbildung aber zeigte einen wesentlichen Unterschied von der bei der Paraverbindung.

Eine Umsetzung beider Körper durch blosse Destillation wurde zwar wahrgenommen, indem der Geruch nach Cyanat deutlich auftrat.

Eine Umwandlung des Destillates in den erwarteten Aether wollte selbst nach wochenlangem Stehen nicht erfolgen. Auch die von R. Leuckart[1]) zu diesem Zwecke empfohlene Behandlung mit Aluminiumchlorid ergab kein günstiges Resultat. Nach mannigfaltigen Aenderungen der Versuchsbedingungen führte folgende Methode zum Ziele.

8 g Orthoditolylharnstoff wurden mit 7 g Diphenylcarbonat mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Von dem Product destillirten wir ca. $^2/_3$ der Gesammtmenge aus einem kleinen Fractionskölbchen langsam ab. Nach 14tägigem Stehen war Krystallbildung eingetreten. Die Krystalle wurden durch Absaugen von der anhängenden öligen Flüssigkeit getrennt und aus Ligroïn umkrystallisirt. Sie zeigten alsdann den Schmelzpunkt 92°. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0.2 g Substanz gaben 0.5402 g Kohlensäure und 0.1078 g Wasser.
II. 0.2 g Substanz gaben 0.5406 g Kohlensäure und 0.1082 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.
C	74.01	73.66	73.71 pCt.
H	5.73	5.98	6.01 »

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:
0.5394 g Substanz gaben 0.0326 g Stickstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden
N	6.17	6.04 pCt.

Was die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers anbetrifft, so sind diese dieselben wie bei der Paraverbindung.

Einwirkung von phenylirten Thioharnstoffen auf Diphenylcarbonat.

Diphenylcarbonat und Sulfocarbanilid wurden in molecularem Verhältnisse der Destillation unterworfen: es resultirte eine gelbliche,

[1]) Diese Berichte XVIII, 873.

scharf nach Cyanat und Senföl riechende Flüssigkeit. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, ergaben aber keinen constanten Schmelzpunkt, indem sie wohl ein Gemenge von Phenylcarbaminsäurephenyläther und Phenylthiocarbaminsäurephenyläther repräsentiren. Die Trennung beider Körper ist uns nicht gelungen. Wir haben zwar versucht, direct aus Phenylsenföl und Phenol den entsprechenden Thioäther darzustellen, um denselben kennen zu lernen. Es scheint aber dabei die Esterbildung nicht so glatt zu verlaufen, indem auch hier negative Resultate erzielt wurden. Eine weitere Verfolgung dieser Einwirkung der Thioverbindungen haben wir aus theoretischen Gründen nicht weiter fortgesetzt. Es hätte nämlich folgender Vorgang stattfinden müssen:

$$\text{I.}\quad CO\!<\!\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + CS\!<\!\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} = CONC_6H_5 + CSN.C_6H_5 + 2C_6H_5.OH.$$

$$\text{II.}\quad CONC_6H_5 + CSNC_6H_5 + 2C_6H_5.OH = CO\!<\!\begin{matrix}NH.C_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + CS\!<\!\begin{matrix}NH.C_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}.$$

Da nun beim Destilliren immer unzersetzte Componenten mit übergehen und die Umsetzung keine vollständige ist, so können in dem öligen Destillate möglicherweise folgende Körper vorhanden sein.

	Schmp.	Sdp.
Diphenylcarbonat	78°	301°
Sulfocarbanilid	144°	—
Phenylcyanat	—	178°
Phenylsenföl	—	222°
Phenol	42°	183°
Phenylcarbaminsäurephenyläther . . .	126°	—
Phenylsulfocarbaminsäurephenyläther . .	—	—

Eine Trennung vorerwähnter Körper würde grosse Schwierigkeiten bieten.

Das Ergebniss unserer Arbeit ist kurz zusammengefasst folgendes.

1. Die Einwirkung von Aminbasen auf Diphenylcarbonat, um Harnstoffe zu erhalten, geschieht schon bei gewöhnlichem Drucke durch einfaches Erhitzen der Substanzen.

2. Diphenylcarbonat verhält sich der Einwirkung der Halogene gegenüber sehr indifferent; nur Brom wirkt, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, darauf ein unter Bildung eines Körpers von der Formel $CO[OC_6H_4Br]_2$.

3. Durch Einwirkung von Diphenylcarbonat auf den Para- und Orthoditolylharnstoff entstehen Para- und Orthotolylcarbaminsäurephenyläther.

4. Die analoge Bildung der entsprechenden Thiocarbaminsäureäther scheiterte an der schwierigen Trennbarkeit der erhaltenen Producte.

---

103. Eduard Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren.

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

(Eingegangen am 10. März.)

IV. Akrylsäureäther und Diazoessigäther.

In der Absicht, eine neue Synthese einer Trimethylendicarbonsäure auszuführen, wurde die Einwirkung von Diazoessigäther auf Akrylsäureäther studirt. Wie bei den Versuchen mit Fumar- und mit Zimmtsäureäther [1]) bildet sich auch hier zunächst das gut krystallisirende Additionsproduct, welches den Stickstoff beim Erhitzen quantitativ abspaltet:

$$\underset{\text{Akrylsäureäther}}{CH_2 : CH . COOCH_3} + \underset{\text{Diazoessigäther}}{CH . N_2 . COOCH_3} = \underset{\text{Akryl-Diazoessigäther}}{C_3H_4N_2(COOCH_3)_2}$$

$$C_3H_4N_2(COOCH_3)_2 = N_2 + C_3H_4(COOCH_3)_2.$$

Durch Destilliren des Rückstandes erhält man ein farbloses Oel, welches, wie sich bei der Verseifung ergab, aus dem Gemenge der Methyläther zweier isomeren Säuren der Formel $C_5H_6O_4$ besteht. Die eine Säure vom Schmelzpunkt 138° konnte als Glutakonsäure, höchst wahrscheinlich identisch mit der von Conrad und Guthzeit [2]) dargestellten Säure dieses Namens, charakterisirt werden. Die andere Säure vom Schmelzpunkt 175° ist dagegen gemäss ihres Verhaltens gegen Permanganat und gegen Natriumamalgam als Trimethylendicarbonsäure aufzufassen. Trimethylendicarbonsäuren sind bisher zwei bekannt geworden, die 1, 1-Dicarbonsäure (Fittig's sog. Vinylmalon- oder Vinakonsäure [3])) von Perkin jun.[4]), Schmelzpunkt 140°,

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2639.

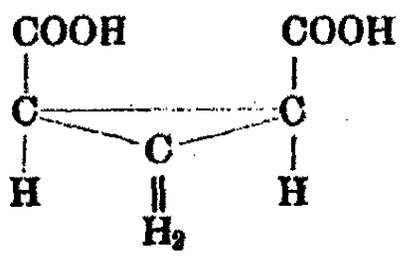
[2]) Ann. Chem. Pharm. **222**, 254.

[3]) Fittig und Röder, Ann. Chem. Pharm. **227**, 15.

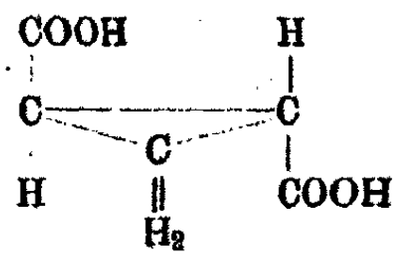
[4]) Diese Berichte XVII, 54. Journ. of the Chem. Soc. XLVII, 810. LI, 849.

und eine 1, 2-Dicarbonsäure von Conrad und Guthzeit[1]) sowie von Perkin jun.[2]) beschrieben, Schmelzpunkt 139°. Beide Säuren habe ich zu directem Vergleiche dargestellt und zugleich durch Untersuchung ihres Verhaltens gegen Permanganat und gegen Natriumamalgam eine neue Stütze für die Betrachtung derselben als Trimethylenderivate beigebracht. Die Trimethylen-1, 1-Dicarbonsäure enthält beide Carboxyle mit einem Kohlenstoff verbunden, ihre Entstehung aus Akrylsäureäther und Diazoessigäther ist von vorneherein ausgeschlossen; aber auch mit der 1, 2-Dicarbonsäure von Conrad und Guthzeit erwies sich die erhaltene Säure als nicht identisch.

Die Le Bel-van 't Hoff'schen Anschauungen, erweitert für ringförmige Gebilde durch von Baeyer[3]), lassen nun in der That die Existenz zweier geometrisch isomeren Trimethylen-1, 2-dicarbonsäuren voraussehen, deren eine, die maleïnoïde oder Γ-cis-Form, beide Carboxyle auf derselben Seite der Ringebene, deren andere, die fumaroïde oder Γ-cistrans-Form, je ein Carboxyl auf jeder Seite der Ringebene enthält. Graphisch würde sich diese geometrische Isomerie in perspectivischer Zeichnung, wenn wir die Ebene des Trimethylenringes nahezu senkrecht zur Zeichnungsebene legen, so dass das dritte, nur mit zwei Wasserstoff verbundene Kohlenstoffatom eben noch sichtbar wird, in folgender Weise darstellen lassen:



Maleïnoïde Trimethylen-1, 2-Dicarbonsäure



Fumaroïde Trimethylen-1, 2-Dicarbonsäure.

Wie von Baeyer bei den Hexahydroterephtalsäuren gezeigt hat, tragen derartig geometrisch isomere Säuren gewisse Merkmale der Maleïn- bezw. der Fumarsäure an sich. Dementsprechend verhalten sich auch die beiden Trimethylen-1, 2-dicarbonsäuren. Conrad und Guthzeit's 1, 2-Dicarbonsäure besitzt als maleïnoïde Form niedrigeren Schmelzpunkt, 139°, ist in Wasser sehr leicht löslich und giebt beim Kochen mit Acetylchlorid glatt ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 59°. Die neue 1, 2-Dicarbonsäure schmilzt als fumaroïde Form erst beträchtlich höher, bei 175°, ist in Wasser weniger leicht löslich und wird durch Kochen mit Acetylchlorid nicht in das Anhydrid übergeführt. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte es nun auch

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1186.
[2]) Diese Berichte XIX, 1056.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 245, 128.

möglich sein, eine Modification in die andere umzulagern. Die wenigen, bisher angestellten Versuche in dieser Richtung haben jedoch nicht zum Ziele geführt. Die maleïnoïde Form (Schmp. 139°) wird beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure nicht verändert, ja selbst nach sechsstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr auf 180° konnte keine Umlagerung beobachtet werden. Selbstverständlich sollen gerade diese Untersuchungen nach Darstellung neuen Materials wieder aufgenommen werden.

Destillat des Akryl-Diazoessigäthers.

12.5g krystallisirten Akryl-Diazoessigäthers werden im Fractionirkölbchen geschmolzen und 40 Minuten auf 160—185° erhitzt. Hierbei konnten 1650 ccm abgespaltenes Gas aufgefangen werden, das auf Stickstoff berechnet 13.9 pCt. entspricht, während die Formel $C_3H_4N_2(COOCH_3)_2$ 15.05 pCt. Stickstoff verlangt. Das rückständige Oel ist nur sehr wenig gelblich gefärbt und wird durch Fractioniren bei gewöhnlichem Druck gereinigt. Von 205—215° (718 mm) ging eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch über, welche sich als stickstofffrei erwies, und deren Analyse zur Formel $C_7H_{10}O_4$ führte.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4$	Gefunden
C	53.16	52.79 pCt.
H	6.30	6.40 »

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamindampf bestätigte die Moleculargrösse $C_7H_{10}O_4$.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4$	Gefunden
Moleculargewicht	158	155

Gemäss seiner Entstehung ist der Körper als Dimethyläther einer zweibasischen Säure aufzufassen. Permanganat wirkt bei Gegenwart von Soda augenblicklich auf die Verbindung; dagegen wird die Lösung von Brom in Eisessig durch dieselbe auch bei gelindem Erwärmen nicht entfärbt.

Die Verseifung, durch Kochen mit wässriger Natronlauge ausgeführt, zeigte, dass die Verbindung aus dem Gemenge zweier isomerer Säureäther bestand. Es gelang, die beiden Säuren, welche wohl annähernd zu gleichen Theilen vorhanden sind, zu trennen; die eine vom Schmelzpunkt 175° (Trimethylen-1,2-dicarbonsäure) ist in Wasser etwas schwerer, in Aether etwas leichter löslich als die andere vom Schmelzpunkt 138° (Glutaconsäure). Demgemäss krystallisirt bei einem Gemenge gleicher Theile der Säuren aus Aether zuerst Glutaconsäure, aus Wasser zuerst die Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, und die letztere wird aus der Lösung in Wasser leichter durch Aether extrahirt als die erstere.

Charakteristisch ist das Verhalten der beiden Säuren gegen Permanganat und gegen Natriumamalgam. Glutaconsäure wird sehr leicht oxydirt und ebenso glatt reducirt, in völliger Uebereinstimmung mit den übrigen ungesättigten Säuren. Die Säure vom Schmelzpunkt 175° verhielt sich ganz anders; sie wird weder von Permanganat bei Gegenwart von Soda noch von Natriumamalgam angegriffen. Solche Eigenschaften mussten vermuthlich den Trimethylendicarbonsäuren zukommen. Bezüglich der Permanganatreaction lag bisher nur über Trimethylen-1,1-dicarbonsäure eine Notiz von Perkin jun. [1]) vor, dass dieselbe in alkalischer Lösung davon äusserst langsam angegriffen wird. Was die Einwirkung von Natriumamalgam betrifft, so haben ebenfalls nur für die 1,1-Dicarbonsäure sowohl Fittig und Röder [2]) als Perkin jun. [3]) mitgetheilt, dass diese Säure hierdurch nicht verändert wird. Ueber das Verhalten der Trimethylen-1,2-dicarbonsäure liegen keine Angaben vor [4]).

Verhalten der Trimethylendicarbonsäuren gegen Permanganat und gegen Natriumamalgam.

Trimethylen-1,1-dicarbonsäure, dargestellt nach Fittig, gereinigt mittelst des sauren Barytsalzes. Schmelzpunkt 140°.

Analyse:

	Ber. für $C_5H_6O_4$	Gefunden
C	46.15	46.16 pCt.
H	4.61	4.74 »

Saures Barytsalz, $C_{10}H_{10}O_8Ba + 4$ aq, giebt bei 100° 3 H_2O ab.

	Berechnet	Gefunden
3 aq	11.56	11.87 pCt.
Ba	29.34	29.18 »

Völlige Uebereinstimmung mit den Angaben von Fittig und Röder. Permanganat wirkt auf die Lösung der Säure in überschüssiger Soda bei Zimmertemperatur nicht ein. Die Säure, in wenig Wasser gelöst und mit Soda neutralisirt, bleibt beim Eintragen der achtzigfachen Menge achtprocentigen Natriumamalgams in die kochende Lösung innerhalb 6 Stunden vollständig unverändert. Schmelzpunkt nachher 139°.

---

[1]) Journ. of the chem. Society; 47, 811.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 18.

[3]) Journ. of the chem. Society; 47, 812.

[4]) Im letzten Hefte der Annal. d. Chem. berichten Guthzeit u. Dressel (Ann. Chem. Pharm. 256, 193), dass Trimethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure in alkalischer Lösung von Permanganat nicht angegriffen wird. Ueber meine Untersuchungen wurde bereits vor Erscheinen dieser Publication in der Sitzung der Münch. chem. Gesellsch. vom 7. Februar 1890 Mittheilung gemacht; vergl. Chem.-Ztg. 1890, S. 221.

Γ-cis-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, dargestellt nach Conrad und Guthzeit aus Trimethylen-1,1,2-tricarbonsäure. Schmelzpunkt 139°. Analyse des Anhydrids vom Schmelzpunkt 59°:

	Ber. für $C_5H_4O_3$	Gefunden
C	53.57	53.64 pCt.
H	3.57	3.62 »

Permanganat wirkt bei Gegenwart von Soda nicht auf die Säure, ebenso wenig auf das Anhydrid oder auf die 1,1,2-Tricarbonsäure [1]). Wird in die durch Soda neutralisirte, concentrirte, kochende Lösung der 1,2-Dicarbonsäure die sechszigfache Menge achtprocentigen Natriumamalgams eingetragen, so bleibt die Säure unverändert. Schmelzpunkt nachher 139°. Analyse der so behandelten Säure:

	Ber. für $C_5H_6O_4$	Gefunden
C	46.15	46.18 pCt.
H	4.61	4.71 »

Diese Untersuchungen zeigen deutlich, welch' hoher Werth der Permanganat-Methode von Baeyer's [2]) zukommt, wenn es sich um Unterscheidung ungesättigter, kettenförmiger Säuren von gesättigten, ringförmigen Gebilden handelt. Die Reaction ist ebenso entscheidend als empfindlich [3]).

Γ-cistrans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure.
(Fumaroïde 1,2-Dicarbonsäure).

Die Säure wurde in der oben angedeuteten Weise von Glutaconsäure getrennt, deren letzte Reste sich auch vortheilhaft durch Behandeln mit Permanganat bei Gegenwart von Soda entfernen lassen. Zur Verbrennung wird die Säure im Vacuum getrocknet und mit Bleichromat gemischt.

	Ber. für $C_5H_6O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	46.15	46.09	46.06 pCt.
H	4.61	4.73	4.68 »

Die Säure krystallisirt aus Wasser in derben, optisch anisotropen Krystallen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und kein Krystallwasser enthalten. Aus Aether werden zu Drusen vereinigte Nädelchen erhalten. Schmelzpunkt 175°. Destillirt beim

---

[1]) Die isomere Aconitsäure wird in alkalischer Lösung von Permanganat sehr rasch oxydirt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 245, 146.

[3]) Hierdurch wird auch die frühere Annahme, dass die aus Fumar- und aus Zimmt-Diazoessigäther erhaltenen stickstofffreien Säuren, welche von Permanganat bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen werden, Trimethylenderivate sind, aufs beste unterstützt (diese Berichte XXI, 2642).

Erhitzen, ohne dass Wasserabspaltung zu bemerken wäre. Beim Kochen mit Acetylchlorid am Rückflusskühler tritt erst nach längerer Zeit Lösung ein. Nach Abdampfen des Acetylchlorids auf dem Wasserbad hinterblieb eine schmierige, hygroskopische Masse, welche in Aether aufgenommen wurde. Aus der Lösung krystallisirte ausschliesslich die unveränderte Säure, Schmelzpunkt 175°, wieder aus, Anhydridbildung konnte nicht nachgewiesen werden.

Die fumaroïde 1,2-Dicarbonsäure wird in Sodalösung von Permanganat nicht angegriffen. Ebenso wenig wirkt Natriumamalgam auf diese Säure: dieselbe wurde in Wasser gelöst, mit Soda neutralisirt und in die kochende Lösung innerhalb 7 Stunden die hundertfache Menge achtprocentigen Natriumamalgams eingetragen. Nachdem mit Schwefelsäure übersättigt war, konnte die Säure durch Aether wieder unverändert ausgezogen werden. Schmp. 175°. Die oben unter II angeführte Analyse ist mit auf solche Weise wiedergewonnener Substanz ausgeführt worden.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine schwache rothbraune Färbung. Das Zinksalz, mittelst Zinkcarbonat erhalten, ist in kaltem Wasser viel löslicher als in heissem und scheidet sich beim Kochen in winzigen zu Warzen vereinigten Krystallen aus. Die wässerige Lösung des Ammonsalzes gab mit Calcium- und Baryumchlorid keinen Niederschlag, auch beim Kochen nicht, mit Eisenchlorid eine braunrothe Fällung, mit Bleiacetat und Silbernitrat weisse, krystallinische Niederschläge. Das Bleisalz ist in kochendem Wasser löslich und fällt beim Erkalten wieder aus. Das Silbersalz ist auch beim Kochen schwer löslich und beständig; wird es trocken erhitzt, so sublimirt ein farbloser, in Nadeln krystallisirender Körper, wahrscheinlich das Anhydrid der Säure. Eine Silberbestimmung ergab:

	Ber. für $C_5H_4O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	62.79	62.19 pCt.

Γα-Glutaconsäure.

Die Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit der von Conrad und Guthzeit beschriebenen Glutaconsäure vom Schmelzpunkt 132—133°. Welche der beiden geometrisch-isomeren Formen vorliegt, ist noch nicht entschieden, wenngleich die Lage des Schmelzpunktes dafür spricht, dass es die maleïnoïde Form ist. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_5H_6O_4$	Gefunden
C	46.15	46.15 pCt.
H	4.61	4.66 »

Die Säure ist in heissem Wasser noch beträchtlich löslicher als in kaltem und krystallisirt, wenn ganz rein, beim Abkühlen der heissen Lösung in kleinen, büschelförmig vereinigten, optisch anisotropen

Nädelchen, welche wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Aus Aether werden drusige Gebilde erhalten. Schmelzpunkt 188°. Beim Erhitzen auf 170° ist keine Kohlensäureabspaltung zu bemerken; dagegen tritt eine röthliche Färbung auf.

Durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid, wobei sie nur schwer in Lösung geht, wird ein aus Aether in feinen Nädelchen krystallisirendes Anhydrid gewonnen. Dasselbe schmilzt bei 86—87°; höher erhitzt tritt Rothfärbung, bei 130° endlich völlige Zersetzung ein.

Das Zinksalz der Säure, aus der wässrigen Lösung durch Zinkcarbonat gewonnen, ist in der Kälte ziemlich löslich und scheidet sich beim Kochen in Wärzchen aus. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt mit Blei- und Silbernitrat krystallinische Niederschläge, mit Eisenchlorid eine braungelbe Fällung; Baryumchlorid erzeugt in verdünnter Lösung erst keinen Niederschlag, bei höherer Concentration sogleich krystallinische Fällung; das Kalksalz scheidet sich beim Kochen in Kryställchen aus. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der Säure etwas braunroth, beim Kochen konnte keine Fällung beobachtet werden, wie Conrad und Guthzeit bei ihrer Säure fanden.

Permanganat bei Gegenwart von Soda wird momentan reducirt, es kommt keine Rothfärbung zu Stande. Natriumamalgam wirkt schon in der Kälte leicht ein. In die wässrige, mit Soda neutralisirte Lösung der Säure wurde innerhalb drei Stunden die vierzigfache Menge Natriumamalgam von acht Procent eingetragen und noch weitere fünfzehn Stunden in der Kälte stehen gelassen. Nachdem mit Schwefelsäure angesäuert war, konnte durch Aether eine Säure extrahirt werden, welche von Permanganat in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur nicht mehr angegriffen wird. Der Schmelzpunkt 98° und die Analyse zeigten, dass es Glutarsäure war.

	Ber. für $C_5H_8O_4$	Gefunden
C	45.45	45.45 pCt.
H	6.06	6.15 »

Das Zinksalz wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung der Säure mit Zinkcarbonat erhalten. Es scheidet sich bei raschem Erhitzen der kalten Lösung in sternförmig gruppirten, schmalen Täfelchen, bei langsamerem aber in rechteckigen Kryställchen aus, welche an den schmäleren Seiten einspringende Winkel besitzen, genau wie dies Markownikoff[1]) als charakteristisch für das Zinksalz der Glutarsäure beschreibt.

Durch die glatte Ueberführung in Glutarsäure ist die Constitution der ursprünglichen Säure $C_5H_6O_4$ sicher bewiesen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 182, 343.

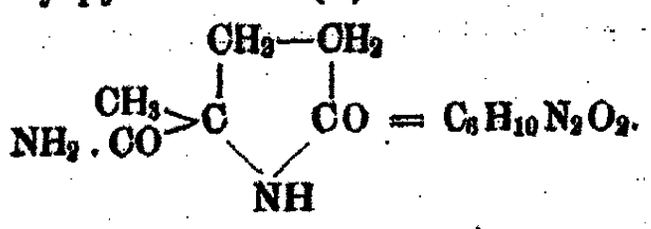
104. O. Kühling: Ueber Darstellung und Verhalten einiger Abkömmlinge des Pyrrolidons II.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIII.]

(Eingegangen am 11. März.)

Im Anschluss an meine neuliche Abhandlung[1]) theile ich im Folgenden die weiteren Resultate mit, welche ich bei der Einwirkung von Blausäure und Aminen auf Lävulinsäureester erhalten habe. Ich habe früher die Einwirkung von Anilin und freiem Ammoniak auf Lävulinsäureester untersucht. Hierbei wurden einerseits die Körper: Methylphenylpyrrolidoncarbonsäurenitril, -amid, -thioamid, die freie Säure und das Amidoxim derselben, andererseits das Methylpyrrolidoncarbonsäurenitril, -thioamid und -amidoxim erhalten. Bezüglich der letzteren Gruppe habe ich hier nachzutragen, dass es mir nachträglich gelungen ist, das zu der Reihe gehörige Amid zu erhalten. Ich lasse dessen Beschreibung hier folgen.

(2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäureamid,



$$NH_2.CO(CH_3)C(CH_2-CH_2)CO\,NH = C_6H_{10}N_2O_2.$$

Man erhält diesen Körper durch Eintragen des entsprechenden, loc. cit. beschriebenen Nitrils in abgekühlte concentrirte Schwefelsäure. Nach einigen Stunden wird die entstandene Lösung in kaltes Wasser eingetragen, die Mischung mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockene verdampft.

Der gepulverte Rückstand wird wiederholt mit kochendem Alkohol extrahirt. Die Extractionsflüssigkeit wird zur Trockne verdampft, in heissem absolutem Alkohol aufgenommen, abermals verdampft und dies Verfahren so lange wiederholt, bis jede Spur von anorganischer Substanz entfernt ist. Zur Reinigung wird die alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht. Man erhält so das Amid in rein weissen, dicken Krystallkrusten, welche aus Rosetten feiner Nadeln bestehen.

Der Körper schmilzt bei 161°.

Er löst sich in heissem absolutem Alkohol und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten Lösung beim Erkalten wieder aus. In Wasser ist er sehr leicht, in Aether nicht löslich.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2364.

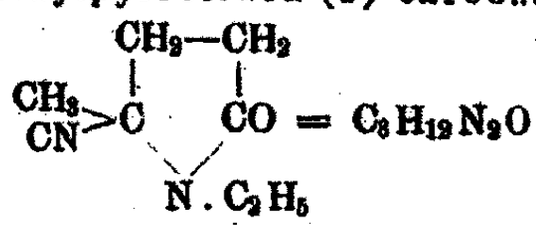
Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch		
C_6	72	50.70	50.85	50.61	—	pCt.
H_{10}	10	7.04	7.31	7.20	—	»
N_2	28	19.71	—	—	19.82	»
O_2	32	22.55	—	—	—	»
	142	100.00				

Die diesem Amid entsprechende Säure habe ich, wie ich bereits früher bemerkte, weder für sich noch in ihren Salzen in analysenreinem Zustande erhalten können. Die Lösungen trockneten bei allen Krystallisationsversuchen zu zähen Syrupen oder gelatinösen Massen ein, welche keine Kriterien der Reinheit boten, und auf deren Analyse ich in Folge dessen verzichtet habe.

III. Einwirkung von Aethylamin auf das Cyanhydrin des Lävulinsäureäthylesters.

(1)-Aethyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurenitril,



$$CH_3(CN)C<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\quad\quad |\\ CO\end{matrix}>N.C_2H_5 = C_8H_{12}N_2O$$

Zur Vervollständigung der Untersuchung habe ich das Aethylamin als Vertreter der Amine der Fettreihe auf das Cyanhydrin einwirken lassen, um zu entscheiden, welchen Einfluss die Anhäufung von Kohlenstoffatomen im Molekül auf Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit der betreffenden Körper ausübt.

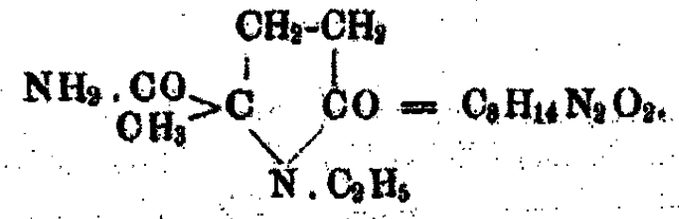
Ich werde zunächst die Resultate der Untersuchung schildern und zum Schluss auf die beobachteten Verschiedenheiten zurückkommen.

Das Nitril dieser Reihe wurde nach der bereits früher angewendeten Methode darzustellen versucht durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Lävulinsäureester, wasserfreier Blausäure und von Aethylamin in absolut alkoholischer Lösung. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und der überschüssigen Blausäure hinterblieb ein schwach gelblich gefärbter Syrup, der die bekannte Nitrilreaction zeigte [1]). Die Substanz ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich. Durch wiederholtes Lösen, Kochen mit Thierkohle u. s. w. trat keine Veränderung im Aussehen des Körpers ein. Auch beim Stehen im luftverdünnten Raum war keine Krystallisation zu bemerken. Destillationsversuche führten zur völligen Zersetzung des

[1]) Abspaltung von Blausäure beim Erhitzen mit Alkalien.

im übrigen beständigen Körpers. Da es demnach nicht möglich war, den Körper krystallinisch zu erhalten, so habe ich von der Analyse Abstand genommen.

(1)-Aethyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäureamid,



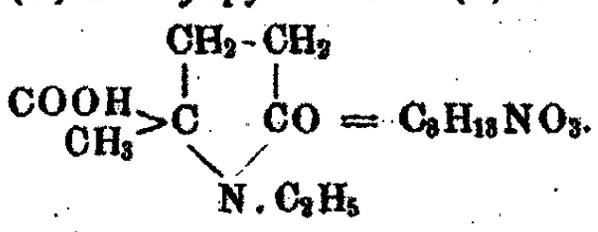
$$NH_2.CO,\ CH_3 > C < CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO,\ N.C_2H_5 = C_8H_{14}N_2O_2.$$

Löst man das oben beschriebene syrupöse Nitril wie vorher in abgekühlter concentrirter Schwefelsäure, so verwandelt es sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers in das Amid. Nach Analogie der früheren Darstellungen wurde nach mehrstündiger Einwirkung die Lösung in kaltes Wasser gegossen, die Mischung mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der pulverisirte Rückstand wird wie beim Amid der Ammoniakreihe mit heissem absolutem Alkohol und mit Thierkohle wiederholt behandelt und der gesuchte Körper nach mehrfachem Umkrystallisiren in feinen, weissen Nadeln erhalten. Aus verdünnteren Lösungen scheidet er sich in grösseren, prismatischen Individuen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°. In Aether ist die Substanz unlöslich, in Alkohol und Wasser löst sie sich etwas schwerer als das entsprechende Product der Ammoniakreihe.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_8	96	56.47	56.61	—	—	pCt.
H_{14}	14	8.24	8.46	—	—	»
N_2	28	16.47	—	16.72	16.75	»
O_2	32	18.82	—	—	—	»
	170	100.00				

(1)-Aethyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure,



$$COOH,\ CH_3 > C < CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO,\ N.C_2H_5 = C_8H_{13}NO_3.$$

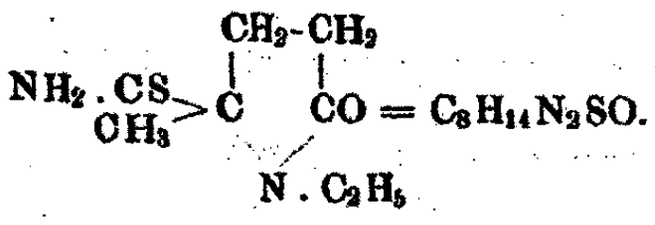
Bei der Darstellung dieser Säure bereitete die Leichtlöslichkeit der nicht völlig gereinigten Substanz in fast allen Lösungsmitteln beträchtliche Schwierigkeiten. Ich habe deshalb von der früher angewandten Methode, die Säure direct aus dem Nitril zu gewinnen, Abstand genommen und dieselbe stets aus dem sorgfältig gereinigten Amid dargestellt. Letzteres wurde in wässriger Lösung mit

Kalilauge gekocht (wobei ein grösserer Ueberschuss von Kali zweckmässig vermieden wird), bis die Entwickelung von freiem Ammoniak nicht mehr nachgewiesen werden konnte, und die Flüssigkeit auf ein geringes Volumen eingedampft. Hierauf säuert man unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses mit concentrirter Salzsäure an, setzt das Eindampfen fort und extrahirt die möglichst eingeengte Lösung mit warmem absolutem Alkohol, filtrirt, dampft das Filtrat ein, extrahirt abermals und setzt dies Verfahren fort, bis im Filtrate keine Spuren von anorganischer Substanz mehr nachweisbar sind. Hierauf wird die durch Kochen mit Thierkohle möglichst entfärbte Lösung auf ein geringes Volumen eingeengt und längere Zeit niederer Temperatur ausgesetzt. Es scheiden sich dann allmählich Krystalle ab, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und aus heissem Benzol umkrystallisirt werden. Aus der Mutterlauge erhält man bei längerer Einwirkung der Kälte noch weitere Mengen des Körpers. Aus nicht zu verdünnten Benzollösungen scheidet sich die Säure beim Erkalten in schönen, glashellen Rosetten ab, die aus kurzen Nadeln bestehen. Bei sehr langsamer Krystallisation aus wenig concentrirten Lösungen erhält man sie bisweilen in langen, dendritisch verzweigten Krystallen. Sie schmilzt bei 123°, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether, ist in heissem Benzol löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung grösstentheils wieder aus. Die Salze der Säure sind, soweit sie untersucht wurden, nicht krystallisationsfähig gefunden worden; die Lösungen trockneten beim Eindampfen wie beim Stehen im luftverdünnten Raum zu lackartigen festen Massen ein.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch		
C_8	96	56.14	55.86	55.89	— pCt.
H_{13}	13	7.60	7.87	7.82	— »
N	14	8.19	—	—	8.42 »
O_3	48	28.07	—	—	— »
	171	100.00			

(1)-Aethyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurethioamid,



$$NH_2.CS\underset{CH_3}{<}C\underset{N.C_2H_5}{<}\begin{matrix}CH_2\text{-}CH_2\\ |\quad\quad |\\ CO\end{matrix} = C_8H_{14}N_2SO.$$

Leitet man in die alkoholische Lösung des Nitrils unter Zusatz von etwas Ammoniak längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich bei genügender Concentration ein krystallinischer, schwach gelb-

lich gefärbter Niederschlag aus. Letzterer wird durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, das Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft.

Die aus dieser Lösung abgeschiedenen Krystalle werden mit den zuerst gewonnenen vereinigt, in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle gekocht. Nach mehrfachem Umkrystallisiren scheidet sich das Thioamid aus der wässrigen Lösung beim Erkalten in weissen, glänzenden, kurzen Prismen ab, die in heissem Wasser und erwärmtem Alkohol löslich, in Aether dagegen unlöslich sind. Sie schmelzen unter Bräunung und Zersetzung gegen 176°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch				
C_9	96	51.61	—	51.15	51.36	—	pCt.
H_{14}	14	7.53	—	7.79	7.66	—	»
N_2	28	15.06	14.98	—	—	—	»
S	32	17.20	—	—	—	17.65	»
O	16	8.60	—	—	—	—	»
	186	100.00					

Amidoxim der (1)-Aethyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure.

Das Amidoxim dieser Reihe lässt sich aus dem entsprechenden Nitril nicht in reinem Zustande erhalten. Die mangelnde Krystallisationsfähigkeit desselben erschwert die Anwendung äquivalenter Mengen, und man erhält deshalb als Reactionsproduct stets eine syrupöse, schwach gelblich gefärbte Masse, welche auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Rein erhält man den gesuchten Körper aus dem oben beschriebenen Thioamid. Aequivalente Mengen von dieser Substanz, salzsaurem Hydroxylamin und Soda werden in wässriger Lösung vereinigt und so lange am Rückflusskühler in mässigem Sieden gehalten, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. (In Folge einer stets auftretenden Nebenreaction entsteht hierbei freier Schwefel und Ammoniak.) Nach Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt. Durch wiederholtes Verdampfen und Aufnehmen in Alkohol und schliessliches Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das Amidoxim in feinen Nadeln oder Blättchen, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind. Der Körper schmilzt unter Bräunung und Zersetzung gegen 160° und wird auch durch längeres Erhitzen auf 100° theilweise zersetzt. Die wässrige Lösung giebt mit Fehling'scher Lösung nach einiger Zeit einen grüngrauen Niederschlag.

Elementaranalysen:

		Theorie		Versuch		
C_8	96	51.89	51.52	—	—	pCt.
H_{15}	15	8.11	8.18	—	—	»
N_3	42	22.71	—	22.32	22.28	»
O_2	32	17.29	—	—	—	»
	185	100.00				

Zum Schluss möchte ich noch kurz auf die Verschiedenheit der Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit der Körper der einzelnen Reihen hinweisen.

Von den Nitrilen ist das phenylirte ein wenig beständiger, nicht krystallisationsfähiger Körper, der sich bereits beim Stehen in kurzer Zeit zersetzt; das der Aethylreihe ist beständig ohne zu krystallisiren, während das nicht am Stickstoffatom des Kerns substituirte Nitril ein sehr schön krystallisirender, wohl charakterisirter Körper ist.

Von den Amiden, die sämmtlich gut krystallisiren, zeichnet sich das phenylirte durch grössere Schwerlöslichkeit aus, es scheidet sich bereits beim Neutralisiren der verdünnten Schwefelsäurelösung in fester Form ab; die der beiden anderen Reihen sind leichter löslich, doch steht auch hier das der äthylirten zwischen den beiden anderen.

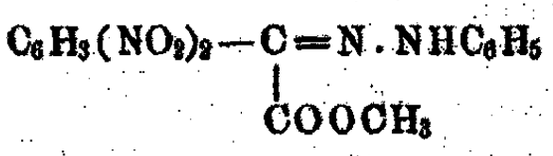
Bei den Säuren treten diese Unterschiede am stärksten hervor. Die phenylirte ist schwer löslich, gut krystallisirt und sehr leicht in festem Zustande zu erhalten. Sie bildet krystallinische Salze. Die äthylirte ist zwar noch selbst krystallisationsfähig, ist aber, besonders in nicht ganz reinem Zustande, sehr leicht löslich und bildet, wie es scheint, keine krystallinischen Salze mehr. Die Säure der Ammoniakreihe endlich habe ich weder für sich noch in ihren Salzen in krystallinischem Zustande erhalten können. Sie erwies sich in allen Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich.

Die Thioamide und Amidoxime der verschiedenen Gruppen endlich bieten keine bemerkenswerthen Unterschiede.

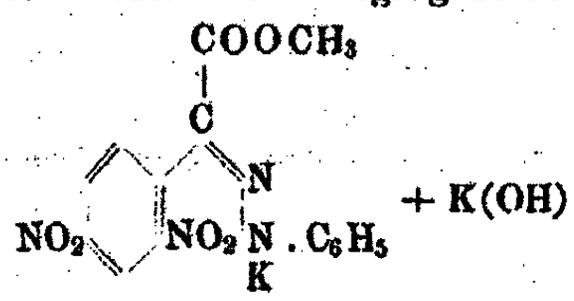
105. H. Strassmann: Notizen zur Kenntniss der Indazolderivate.

(Eingegangen am 13. März.)

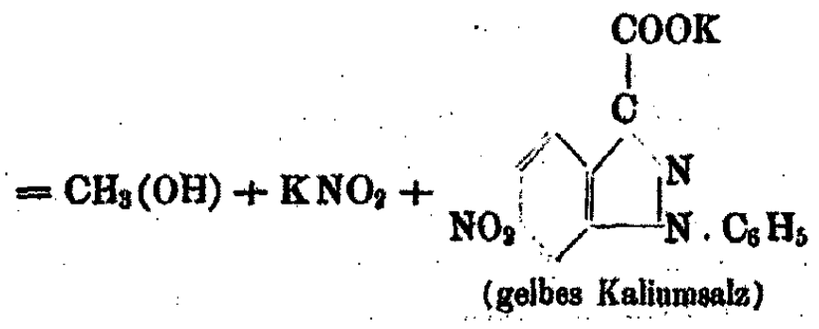
Vor einiger Zeit zeigte Victor Meyer[1]), dass das Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf den Dinitrophenylessigester, die Verbindung:



gegen Alkalien ein sehr eigenthümliches Verhalten aufweist. Mit alkoholischem Kali liefert der (orange gefärbte) Körper ein tief blaues Kaliumsalz, welches aber nur eine ephemere Existenz besitzt und sich, selbst in vielhundertfacher Verdünnung, schon nach wenigen Minuten, beim Kochen momentan, in ein gelbes Kaliumsalz verwandelt, welches unter Abspaltung von Methylalkohol und Kaliumnitrit gebildet wird. V. Meyer drückte diesen Vorgang durch die folgende Gleichung aus:



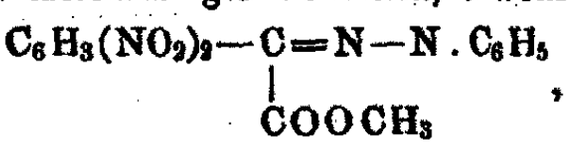
(blaues Kaliumsalz)



(gelbes Kaliumsalz)

und nannte die als Kaliumsalz entstandene Säure vorläufig Nitrophenylindazolcarbonsäure. Die Constitution einer solchen Säure wird durch die Bildung nahe gelegt, doch bedarf dieselbe noch näherer Begründung; und deswegen unternahm ich auf Veranlassung von Prof. V. Meyer eine erneute Untersuchung der entstandenen, in Betracht kommenden Substanzen.

Ehe ich zu der Beschreibung meiner Versuche übergehe, möchte ich auf ein höchst merkwürdiges Verhalten, sowohl des Körpers:



---

[1]) V. Meyer, diese Berichte XXII, 320.

als auch des daraus gebildeten Nitroindazolkörpers hinweisen: diese Nitrokörper lassen sich nämlich auf keine Weise reduciren. Man kann sie mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, Eisessig und Zinkstaub und vielen ähnlichen Reductionsmitteln Tage lang kochen, ohne dass irgend welche Veränderung derselben eintritt. Für den Indazolkörper könnte das Verhalten die Annahme nahe legen, dass in demselben eine Nitrogruppe überhaupt nicht vorhanden sei; allein da eine solche Annahme bei der Ausgangssubstanz ausgeschlossen ist, wird man dieselbe für das Indazolderivat zu machen keine Veranlassung haben.

Um die Constitution des Indazolkörpers näher aufzuklären, hatten schon früher Demuth und J. Bevad im hiesigen Laboratorium die Einwirkung von alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat auf den Methylester der Säure (Schmelzpunkt 192°) untersucht und dabei ein gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 145° erhalten. Ich habe das Studium dieser bisher nicht näher untersuchten Substanz aufgenommen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Man erhitzt den Methylester der Säure (2 g) mit der doppelten Gewichtsmenge salzsauren Hydroxylamins und 6 ccm absol. Aethylalkohol 8 Stunden im Rohr auf 160—180°, zieht den Rohrinhalt zur Entfernung des Hydroxylamins mit heissem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig so lange um, bis man einheitliche Krystalle — orange Rhomboëder — vom Schmelzpunkt 158° erhält. Die eingedampften Mutterlaugen liefern beim wiederholten Kochen mit Alkohol und Thierkohle gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Die Rhomboëder gehen, aus Alkohol krystallisirt, in die gelben Nadeln über.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0.2 g Substanz gaben 0.448 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.

0.1858 g Substanz gaben 22 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 762.5 mm Druck.

Es wurden mithin

	Gefunden	Ber. für den Aethylester
C	61.09	61.73 pCt.
H	4.51	4.18 »
N	13.72	13.50 »

Die Zahlen stimmen auf den Aethylester der Säure, der zum Vergleiche aus der Säure und Aethylalkohol durch Einleiten von Salzsäure dargestellt und gleichfalls in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 159° erhalten wurde. Mithin hatte sich der Methylester beim Erhitzen mit Aethylalkohol und Hydroxylaminchlorhydrat in den Aethylester umgewandelt, was durch Erhitzen mit Alkohol allein nicht erreicht wurde, ebenso wenig mit Alkohol und Salmiak. Eine ähnliche, wie es schien, Contactwirkung des salzsauren Hydroxylamins auf andere Säureester wurde nicht beobachtet. Wenigstens ergaben Versuche mit

Terephtalsäuremethylester, Aethylalkohol und salzsaurem Hydroxylamin, ebenso mit Oxalsäuremethylester und den genannten Reagentien immer die unveränderten Substanzen. Leicht liessen sich aber alle genannten Methylester in die entsprechenden Aethylester überführen durch Erhitzen mit Aethylalkohol und 1 Tropfen concentrirter Salzsäure, und es hat also das salzsaure Hydroxylamin nur als freie Salzsäure gewirkt.

Ich habe dann die Einwirkung von Salpetersäure auf den Indazolkörper untersucht. Der Methylester der Säure löst sich glatt in rauchender Salpetersäure, die Lösung wird kurze Zeit gekocht und giebt, in viel Wasser gegossen, ein weisses Pulver. Da nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig der Schmelzpunkt bei 281° constant blieb, so wurde die in weissen Nädelchen erhaltene Substanz analysirt.

0.2103 g Substanz lieferten 0.3845 g Kohlensäure und 0.0593 g Wasser.

0.2044 g Substanz lieferten 23 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 770 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_4(NO_2)$
C	52.11	52.63 pCt.
H	3.13	2.92 »
N	16.97	16.36 »

Der Körper ist also ein Mononitroproduct des Methylesters. Er löst sich in Ammoniak ziemlich schwer, Silbernitrat fällt ein gelbes, flockiges Silbersalz. Die eben beschriebene Substanz lässt sich mit Zink und Salzsäure leicht reduciren, und es zeigt also die neu eingeführte Nitrogruppe ein ganz anderes Verhalten, als die von Anfang an im Molekül vorhandene. Man erhält auf Alkalizusatz einen in grauen Flocken ausfallenden Amidokörper, der in concentrirten Säuren sich löst. Das Chlorhydrat, weisse Blättchen, giebt mit Platinchlorür und etwas Salzsäure einen Niederschlag von gelben, mikrokrystallinen Nadeln; während das Sulfat in weissen, schwer löslichen Spiessen auftritt und das Nitrat ein weisses, krystallines Pulver bildet.

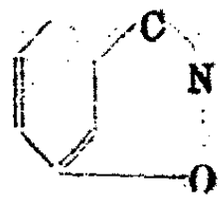
Ebenso beständig, wie gegen Salpetersäure, erwies sich der Indazolkörper auch rauchender Schwefelsäure gegenüber. Der Ester wird von rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung kurze Zeit erwärmt, mit viel Wasser verdünnt, mit Baryum- und dann mit Natriumcarbonat behandelt, filtrirt und eingedampft. Man erhält so ein Natriumsalz in gelben Nadeln, die mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt die Sulfosäure als weisslich gelbes, derbes Pulver liefern. In Alkohol sehr schwer löslich, daraus in feinen Nadeln erhalten. Verkohlt, ohne zu schmelzen.

0.2307 g Substanz gaben 0.139 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_7S$	Gefunden
S 8.49	8.27 pCt.

In heissem Wasser ziemlich löslich, in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe. Das Ammonsalz derbe, gelbe Krystalle, das Silbersalz ist weiss.

Da sich also die Derivate der Nitroindazolcarbonsäure gegen Reagentien stärkster Art als zu schwer angreifbar erwiesen, um Spaltungen und dadurch Aufklärung herbei zu führen, so wurde versucht, auf anderem Wege Aufschlüsse zu erlangen. Ich versuchte zu diesem Zwecke, einen einfacheren Ring, etwa von der Formel:



durch Einwirkung von Amylnitrit auf Dinitrophenylessigester und Behandlung des so entstehenden Körpers mit Alkali zu erhalten. Aequivalente Mengen von Dinitrophenylessigester — die Säure selbst erwies sich als nicht reactionsfähig — wurden in bedeutendem Ueberschuss von absolutem Alkohol gelöst, mit Amylnitrit und der berechneten Menge Natriumäthylat, ebenfalls in viel absolutem Alkohol, unter Kühlung langsam versetzt und das Gemisch in der Kälte etwa 20 Stunden lang stehen gelassen. Der Rückstand der dann zur Trockene verdampften Lösung wird mit Aether ausgezogen, in Wasser gelöst und stark concentrirt. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet sich ein gelbbraunes Pulver aus. Letzteres mehrmals in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt, aus Benzol-Nitrobenzol krystallisirt liefert lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 155—156°. Die Substanz enthält Krystallbenzol, das beim Trocknen bei 100° fortgeht, wodurch sie in ein weisses Pulver zerfällt.

Die Analysen der so getrockneten Substanz führten zu folgenden Werthen.

I. 0.2042 g Substanz gaben 29 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 775 mm Druck.

II. 0.202 g Substanz gaben 30 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 755.5 mm Druck.

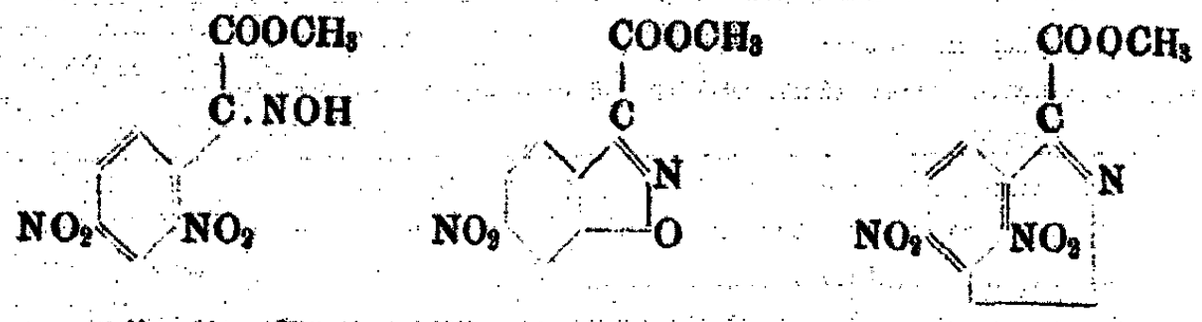
III. 0.1722 g Substanz gaben 0.0488 g Wasser und 0.3152 g Kohlensäure.

Es wurden also gefunden:

C	49.92	—	pCt.
H	3.15	—	»
N	17.42	17.27	»

Die Analysen stimmen weder auf den erwarteten Oximidokörper (Formel folgt), noch auf einen Ring, durch Abspaltung von HNO_2 entstanden, noch auf einen durch Wasseraustritt gebildeten Körper,

auch nicht auf die Annahme einer Verseifung des Säureesters, Körper von folgenden Formeln:



Alle diese Körper haben einen viel geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff.

Der Körper löst sich leicht in Alkalien mit intensiv gelber Farbe und wird durch verdünnte Mineralsäuren wieder in weissen Blättchen gefällt. —

Ich erlaube mir, diese nicht bis zum Abschlusse gelangten Versuche kurz mitzutheilen, da ich an der Fortsetzung derselben augenblicklich verhindert bin.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

---

106. R. Nietzki und H. Maeckler: Ueber Resorcin und Orcinfarbstoffe.

(Eingegangen am 10. März.)

Vor kurzem[1]) haben wir, gemeinschaftlich mit Hrn. A. Dietze die Resultate einer Untersuchung der Weselsky'schen Resorcinfarbstoffe mitgetheilt.

Zur Vervollständigung dieser Arbeit haben wir auch die von Weselsky und Benedikt aus den Aethern des Resorcins, sowie die aus Orcin dargestellten Körper in den Kreis unserer Versuche gezogen.

Zunächst muss mit Bezug auf die von uns vorgeschlagene Nomenclatur der Resorcinfarbstoffe bemerkt werden, dass uns damals eine Publikation von Ehrlich[2]) entgangen war, in welcher dieser Chemiker im Einverständniss mit R. Benedikt für das Diazoresorcin und Diazoresorufin die Namen Resazoïn und Resorufin vorschlägt. Der Umstand, dass Hr. Ehrlich diese Namen als Titelüberschrift

[1]) Diese Berichte XXII, 3020.

[2]) Wiener Monatshefte, Juli 1887.

für seine Abhandlung benutzte, entschuldigt einigermassen das Uebersehen derselben unsererseits.

Da Hr. Benedikt selbst den Namen Resazurin als zweckmässig anerkennt, wollen wir denselben auch in Zukunft beibehalten.

Weselsky und Benedikt[1]) haben die Aethyläther des Resorcins in derselben Weise, wie bei der Darstellung des Resazurins angegeben, mit salpetrigesäurehaltiger Salpetersäure in ätherischer Lösung behandelt. Sie erhielten dabei zwei verschiedene Substanzen, von denen die eine sich aus der ätherischen Lösung ausscheidet, während die zweite beim Verdunsten des mit Alkalilauge ausgeschüttelten Aethers hinterbleibt.

Wir wollen zunächst die Letztere behandeln, welche nach Weselsky und Benedikt sich sowohl aus dem Mono- als auch aus dem Diäthyläther bilden soll.

Die letztere Angabe konnte von uns jedoch nicht bestätigt werden: Resorcindiäthyläther, welcher durch wiederholtes Ausschütteln mit Alkalilauge von dem Monoäthyläther befreit war, lieferte uns keine Spur der Substanz, während dieselbe aus dem Monoäthyläther leicht erhalten werden konnte! Weselsky und Benedikt ertheilen auf Grund ihrer Analysen dem Körper die Formel: $C_{14}H_{11}NO_3$. Wir können diese Zusammensetzung völlig bestätigen, denn der Körper ist nichts anderes als der von uns durch Aethyliren des Resorufins dargestellte Resorufinmonoäthyläther $C_{12}H_6NO_3C_2H_5$! Weselsky und Benedikt geben den Schmelzpunkt der Substanz zu 228° an, wir fanden 225° für die nach der einen oder anderen Methode dargestellten Körper, eine Differenz die wohl auf Verschiedenheit der Thermometer beruht. Beide Körper zeigten im Aussehen, Krystallform, sowie in der Nuance der violetten Schwefelsäurereaction völlige Uebereinstimmung. Der zweiten von Weselsky und Benedikt dargestellten Substanz ertheilten diese Chemiker die Formel $C_{24}H_{20}N_2O_6$. Es ist uns, trotz wesentlicher Modification unserer Versuche nicht gelungen, diesen Körper zu erhalten, trotzdem zweifeln wir keineswegs an der Richtigkeit der obigen Angabe, denn die Beschreibung der Substanz passt ziemlich genau auf den von uns untersuchten Resazurinäthyläther, obwohl der für obige Formel erforderte Kohlenstoffgehalt für diesen um etwa 1 pCt. zu hoch ist!

Der Körper löst sich nach den Angaben von Weselsky und Benedikt mit purpurrother Farbe in Schwefelsäure, die Lösung des Resazurinäthers zeigt etwa die Färbung des Fuchsins.

Wir möchten hier noch einer Substanz erwähnen, welche Weselsky und Benedikt durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf

[1]) Wiener Monatshefte, I. S. 893.

Resazurin erhielten, und die sie, mit Zugrundelegung der älteren Resazurinformel als Diazoresorcindiäthyläther beschrieben. Die anfängliche Vermuthung, dass dieser Körper mit unserem Resazurinäther identisch sei, wurde schon durch die Angabe von Weselsky und Benedikt, dass er sich mit blauer Farbe in Schwefelsäure löse, etwas zweifelhaft. Der Körper zeigte vielmehr Aehnlichkeit mit dem Resorufinäther, ergab jedoch für diesen viel zu niedrige Kohlenstoffzahlen, überhaupt wurden bei der Analyse verschiedener Darstellungen sehr schwankende Resultate erhalten. Dieses Räthsel löste sich durch die Beobachtung eines erheblichen, wenig constanten, Chlorgehaltes der Substanz.

Augenscheinlich geht hier die Reaction in ähnlicher Weise von statten, wie bei der früher erwähnten Einwirkung von wässeriger Salzsäure und von Acetylchlorid auf Resazurin. Die Salzsäure wirkt gleichzeitig chlorirend und reducirend und es werden hier wohl verschiedene Chlorderivate des Resorufinäthyläthers gebildet.

Orcirufin.

Weselsky[1]) hat das Orcin, ähnlich wie das Resorcin, in ätherischer Lösung mit rauchender Salpetersäure behandelt, und erhielt dabei einen mit rother Farbe in Alkalien löslichen Farbstoff, welchem er die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$ ertheilt. Diese Formel wurde von C. Krämer[2]) bestätigt.

Wir stellten die Substanz nach den Angaben von Weselsky in derselben Weise aus Orcin dar, wie das Resazurin aus Resorcin. Die Substanz scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Form von kleinen dunkelbraunen Nadeln aus. Die Ausbeute ist jedoch ungleich geringer als bei den Resorcinfarbstoffen.

Der Körper löst sich in heisser verdünnter Sodalösung mit rother Farbe, und beim Erkalten scheiden sich, besonders auf Zusatz eines Sodaüberschusses, hübsche blauschillernde Nadeln eines ziemlich schwer löslichen Natriumsalzes aus.

Die Farbe und Fluorescenz der Lösung deutet darauf hin, dass hier kein Analogon des Resazurins, sondern ein solches des Resorufins vorliegt. Die von Weselsky aufgestellte Formel spricht ebenfalls für diese Ansicht, sie müsste nach unserer Auffassung einem dimethylirten Resorufin zukommen:

$$C_{14}H_{11}NO_3 = C_{12}H_5(CH_3)_2NO_3.$$

Unsere Analysen bestätigen diese Formel nochmals, sie führen für das Natriumsalz zu dem Ausdruck $C_{14}H_{10}NaNO_3$.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 440.
[2]) Diese Berichte XVII, 1882.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	63.87	63.53	—	pCt.
H	3.80	3.96	—	»
Na	8.74	8.70	8.88	»

Aus der Lösung des Salzes scheiden Säuren den freien Körper in Form eines hellbraunen krystallinischen Niederschlags aus. Bei 120° getrocknet ergab derselbe die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{11}NO_3$	Gefunden I.	II.	
C	69.70	69.43	—	pCt.
H	4.56	4.59	—	»
N	5.80	—	6.07	»

Die alkalische Lösung der Substanz ist von einer solchen Lösung des Resorufins nicht zu unterscheiden, sie zeigt im durchfallenden Lichte dieselbe carminrothe Farbe im auffallenden die so charakteristische rothgelbe Fluorescenz.

Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass hier ein wahres Homologes des Resorufins vorliegt. Wir möchten deshalb für den Körper den Namen »Orcirufin« vorschlagen.

Durch Einwirkung von Brom geht das Orcirufin in ein fluorescirendes Blau über, welches dem Resorufinblau ausserordentlich ähnlich ist, ein weiterer Beweis für seine Zusammengehörigkeit mit dem Resorufin.

Aus dem Orcirufin konnte durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein Monacetylderivat erhalten werden, welches aus Alkohol oder Benzol in orangegelben, bei 204° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Analyse bestätigte die Formel: $C_{14}H_{10}NO_3C_2H_3O$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	67.84	67.76	—	—	pCt.
H	4.59	4.90	—	—	»
N	4.94	—	5.28	5.35	»

Durch doppelte Umsetzung des Resorufinnatriums mit Silbernitrat entsteht ein schwerlösliches als dunkelgrauer Niederschlag ausfallendes Silbersalz. Wurde dasselbe mit Jodäthyl und Alkohol erwärmt, so bildet sich der Orcirufinmonoäthyläther, welcher aus Alkohol in feinen gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 269° krystallisirt.

	Ber. für $C_{14}H_{10}NO_3C_2H_5$	Gefunden I.	II.	
C	71.37	71.44	—	pCt.
H	5.57	5.61	—	»
N	5.20	—	5.47	»

Da das Orcirufin seinen Eigenschaften sowie der Natur der beschriebenen Derivate zufolge dem Resorufin analog constituirt sein muss, das Resorufin sich aber unter anderem aus dem Resorcin durch Erhitzen mit salpetrigesäurehaltiger Schwefelsäure bildet, so lag wohl die Vermuthung nahe, dass der Farbstoff, welchen Liebermann[1]) vor etwa 16 Jahren mit Hülfe dieses Reagens aus dem Orcin darstellte, nichts anderes gewesen ist, als Orcirufin.

Liebermann ertheilt seinem Farbstoff, den er nicht krystallinisch erhielt, die Formel $C_{21}H_{19}N_3O_6$. C. Krämer[2]), welcher das Product später untersuchte, fand darin zwei amorphe Farbstoffe, denen er die Formeln $C_{21}H_{21}NO_6$ und $C_{21}H_{21}NO_7$ ertheilt. Nach seinen Angaben ist die alkalische Lösung des Ersteren roth mit ziegelrother Fluorescenz, die des Zweiten violett, ohne Fluorescenz.

Wir haben die Substanz nach Liebermann's Angaben dargestellt; so sehr wir auch die Bedingungen modificirten, immer erhielten wir ein Product, dessen alkalische Lösung durch Färbung und Fluorescenz an das Orcirufin erinnerte, aus welchem sich jedoch das krystallinische schwerlösliche Natriumsalz nicht direct abscheiden liess. Bringt man den Farbstoff mittelst Soda in Lösung, und fügt vorsichtig Kochsalz hinzu, so gelingt es, eine mit schmutzig braunvioletter Farbe in Wasser lösliche Substanz auszufällen, während die Lösung eine reiner rothe Färbung erhielt.

Aus dieser Lösung scheiden sich bei wochenlangem Stehen blauschillernde Krystallnadeln aus, welche alle Eigenschaften des Orcirufinnatriums zeigen. Da eine Gewinnung grösserer Mengen des Körpers auf diesem Wege sehr zeitraubend, und das erhaltene Salz noch sehr unrein ist, haben wir durch Behandeln desselben mit Essigsäureanhydrid das Acetylderivat dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln. Fällt man die von den Natriumsalzkrystallen abgeschiedene Mutterlauge mit Salzsäure und behandelt den ausfallenden Niederschlag mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein augenscheinlich sehr unreines Acetylproduct, aus welchem sich jedoch durch wiederholte Krystallisation mit Benzol und schliesslich mit Alkohol, dieselben orangegelben Nadeln erhalten lassen. Diese schmelzen genau wie das Acetylorcirufin bei 204°. Die Identität beider Körper ist nicht zu bezweifeln, und damit ist der Nachweis geführt, dass der Liebermann'sche Orcinfarbstoff im Wesentlichen nichts Anderes ist, als unreines Orcirufin.

Auch durch Erwärmen von Nitrosoorcin mit Orcin in schwefelsaurer Lösung bildet sich der Farbstoff.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1110.
[2]) Diese Berichte XXVII, 1882.

Nitrosoorcin ist von C. Krämer nach einem etwas seltsamen Verfahren dargestellt und beschrieben worden. Krämer dampft Orcin mit der äquivalenten Menge Natronlauge ab, mischt das Product mit Amylnitrit und erwärmt unter Zusatz von Sand auf dem Wasserbade. Nach den Erfahrungen, welche wir bei der Darstellung von Nitrosoresorcin nach der Fèvre'schen Methode gemacht hatten, muss bei der Einwirkung von Amylnitrit auf die alkoholische Lösung von Resorcin und Natriumhydrat jede Temperaturerhöhung möglichst vermieden werden, und wir haben deshalb stets unter Eiskühlung gearbeitet. Wir haben in ganz analoger Weise das Nitrosoorcin dargestellt.

Das Natriumsalz desselben schied sich als rothgelber Krystallbrei aus, und beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit Säure erhält man die freie Nitrosoverbindung in Form von gelben Nadeln, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen und bei 157° unter schwacher Verpuffung schmelzen.

	Ber. für $C_7H_7O_2NO$	Gefunden I.	II.	
C	54.90	55.24	—	pCt.
H	4.57	5.02	—	»
N	9.15	—	9.36	»

Krämer giebt an, dass Nitrosoorcin in dunkelrothen Prismen krystallisirt, welche sich bei 110° ohne zu schmelzen schwarz färben.

Bei einer Wiederholung der Krämer'schen Versuche zeigte sich, dass Orcin in der That weniger empfindlich ist als Resorcin, und dass sich auch nach obiger Methode Nitrosoorcin bildet, das erhaltene Product war jedoch ziemlich unrein und die Ausbeute gering.

Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin und Orcin.

In unserer ersten Abhandlung über Resorcinfarbstoffe (l. c.) theilten wir mit, dass Chinonchlorimid, $O.C_6H_4NCl$, auf Resorcin unter Bildung von Resorufin reagirt, wenn beide Körper in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit einander erwärmt werden. Es lag nun der Versuch nahe, durch Einwirkung von Chinondichlorimid, $ClNC_6H_4NCl$, auf Resorcin einen Körper herzustellen, welcher von Resorufin dadurch unterschieden ist, dass er statt des Chinonsauerstoffs eine Imidgruppe oder statt des Hydroxyls eine Amidogruppe enthält.

Löst man Chinondichlorimid und Resorcin in concentrirter Schwefelsäure, so findet keine Farbstoffbildung statt, dagegen geht diese leicht

von statten, wenn man beide Körper in alkoholischer Lösung auf einander reagiren lässt.

Die Ausbeute an Farbstoff ist dabei sehr gering und die entstehenden Nebenproducte erschweren die Reinigung ausserordentlich. Als wir daher beobachteten, dass bei Anwendung von Orcin statt des Resorcins die Bildung eines ganz ähnlichen Körpers, aber in sehr viel glatterer Weise vor sich ging, haben wir letzteren einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

Für die Darstellung der Substanz wurde Chinondichlorimid in etwa 20 Theilen heissen Alkohols gelöst und diese Lösung der molecularen Menge von Orcin, welches ebenfalls in Alkohol gelöst war, unter Erhitzen in demselben Maasse zugefügt, wie die Farbstoffbildung vor sich ging. Mischt man beide Lösungen von vornherein mit einander, so veranlasst die eintretende Reaction leicht ein heftiges Ueberkochen. Die Flüssigkeit nimmt eine schön carminrothe Farbe und gelbliche Fluorescenz an. Man erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade, fügt alsdann viel Wasser hinzu und versetzt mit Ammoniak bis zum Vorwalten eines Ueberschusses.

Die als braunvioletter Niederschlag abgeschiedene Base wird mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgekocht, und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das schwerlösliche Sulfat in Form eines krystallinischen Niederschlages aus. Dieses Salz ist in reinem Wasser fast unlöslich, es löst sich jedoch leicht in heisser verdünnter Salzsäure und krystallisirt daraus beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Das Chlorhydrat zeigt im reinen Zustande fast dieselbe Eigenschaft. Vermuthlich rührt diese Unlöslichkeit in reinem Wasser von einer Dissociation dieser Salze her.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure unter Anwendung von etwas Thierkohle konnte das Sulfat schliesslich in schönen, braunschillernden Nadeln erhalten werden.

Der Schwefelsäuregehalt der Verbindung ist jedoch keineswegs constant, sondern richtet sich nach der Menge des zur Lösung hinzugefügten Schwefelsäureüberschusses. Ebensowenig konnte in dem Chlorhydrat ein constanter Chlorgehalt gefunden werden, und verschiedene daraus dargestellte Platindoppelsalze ergaben wenig übereinstimmende Platinzahlen. Wir mussten deshalb auf die analytische Untersuchung der Salze verzichten und beschränkten uns auf die Analyse der freien Base. Man erhält dieselbe durch Fällen der heissen Lösung des Sulfats oder Chlorids mit Ammoniak, in Gestalt von kleinen braunen Nadeln, welche beim Trocknen einen grünen Metallglanz annehmen.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{13}H_{10}N_2O_2$.

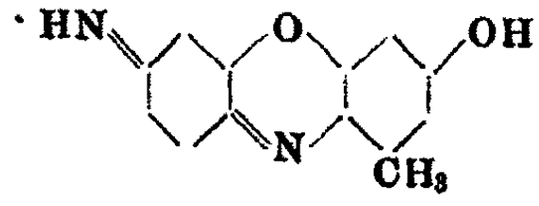
	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	69.03	69.07	68.89	—	pCt.
H	4.43	4.66	4.58	—	»
N	12.39	—	—	12.57	»

Die Base ist in Wasser fast unlöslich, sie löst sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe.

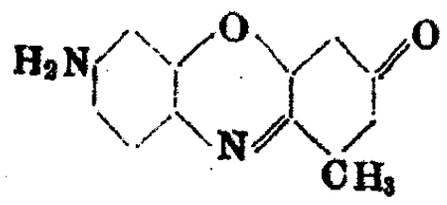
Die Lösung der Salze aber zeigt eine Färbung und Fluorescenz, welche von derjenigen einer alkalischen Resorufin- oder Orcirufinlösung fast nicht zu unterscheiden ist! Namentlich kommt die orangegelbe Fluorescenz in alkoholischer Lösung zur Geltung. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit blauvioletter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder in Roth übergeht. Auf Seide fixirt sich der Farbstoff mit einer Nüance, welche der Base näher steht als den Salzen, die schöne Fluorescenz fehlt der gefärbten Seidenfaser fast vollständig.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Körpers deuten mit ziemlicher Sicherheit darauf hin, dass derselbe zum Resorufin in naher Beziehung steht.

Die Bildung des Körpers aus Dichlorchinonimid und Orcin liesse auf die nachstehende Constitutionsformel schliessen:



Die ausgesprochen basischen Eigenschaften der Verbindung, und die gänzliche Unlöslichkeit derselben in Alkalien würden aber viel eher für die zweite mögliche Formel:



sprechen.

Letztere wird ferner durch die Thatsache wahrscheinlich gemacht, dass der Körper ein Monacetylderivat bildet, während nach der ersten Formel die Bildung eines Diacetylderivates vorauszusehen wäre.

Wir erhielten ersteren Körper durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich, löst sich jedoch leicht in heissem Anilin und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, braunen, sternförmig gruppirten Nadeln. Durch Abwaschen mit Alkohol wurden diese von anhaftendem Anilin befreit und bei 120° getrocknet.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{13}H_9N_2O_2C_2H_3O$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	67.16	66.97	—	pCt.
H	4.56	4.58	—	»
N	10.45	—	10.51	»

Ein Diacetylderivat würde 65.80 pCt. Kohlenstoff, 4.51 pCt. Wasserstoff und 9.03 pCt. Stickstoff erfordern.

Bemerkenswerth ist, dass der Körper weder saure noch basische Eigenschaften besitzt. Ein Monacetylderivat eines Körpers, dem die erstere Constitutionsformel zukommt, müsste deutlich basisch sein, wenn sich die Acetylgruppe am Hydroxyl, sauer hingegen, wenn sich dieselbe an der Imidgruppe befände. Ein ferneres Argument für die zweite Formel liegt in der Thatsache, dass die Farbstoffsalze durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt werden, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu Azofarbstoffen condensirt.

Es ist uns nicht gelungen, dieselben durch Kochen mit Wasser in den entsprechenden Resorufinfarbstoff überzuführen.

Der auf analoge Weise aus Chinondichlorimid und Resorcin dargestellte Farbstoff zeigt fast genau dieselbe Färbung und Fluorescenz, und dürfte wohl als der einfachste Repräsentant dieser Körperklasse anzusehen sein. Wir möchten für denselben, analog dem Resorufin den Namen »Resorufamin« vorschlagen. Der Orcinfarbstoff könnte alsdann als »Orcirufamin« bezeichnet werden.

Das Resorufamin bildet mit Säuren Salze, welche fast genau dasselbe Verhalten zeigen, wie diejenigen des Orcirufamins. Die geringe Ausbeute an Farbstoff, welche man bei Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin, im Vergleich zum Orcinfarbstoff, erhält, erinnert an die bei Darstellung der Safranine gemachten Erfahrungen. Auch hier bildet sich der einfachste Repräsentant der Körperklasse, das Phenosafranin unverhältnissmässig schwieriger und mit geringeren Ausbeuten, als es bei den Homologen, den Tolusafraninen der Fall ist. Hier wie dort muss wohl diese Thatsache dem orientirenden Einfluss der Methylgruppe zugeschrieben werden, welche selbst an der Reaction keinen Antheil nimmt.

Basel. Universitätslaboratorium.

107. Gerhard Krüss und Hermann Moraht: Untersuchungen über das Beryllium.

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

(Eingegangen am 1. März.)

Der langjährige Streit über die Werthigkeit des Berylliums ist durch die vortrefflichen Arbeiten von Nilson und Petterson[1]), sowie durch eine Untersuchung von Humpidge[2]) zu Gunsten der Zweiwerthigkeit dieses Elementes, vollkommen den Anforderungen des periodischen Systems entsprechend, schon seit mehreren Jahren entschieden. Trotzdem nahmen wir die Untersuchung des Berylliums und seiner Verbindungen wieder auf, da Beryllium bis jetzt wohl als das am wenigsten studirte Glied aus der Reihe der typischen Elemente zu betrachten ist, und gerade eine möglichst genaue Kenntniss der »typischen Elemente« und ihrer Verbindungen erforderlich ist, um die Ausnahmestellung dieser Grundstoffe im System der Elemente vollkommen richtig beurtheilen zu können. Ausführlicher soll diese Untersuchung in Liebig's Annalen der Chemie mitgetheilt werden; im Folgenden sei zunächst über die bisher erhaltenen Resultate in Kürze berichtet.

I. Aufschliessung des Berylliumminerals und Darstellung der Beryllerde.

Die Gewinnung der Beryllerde aus den in der Natur vorkommenden beryllhaltigen Silicaten geschah bisher durch Schmelzen derselben mit kohlensaurem Kali, mit Marmor, Kalk, Braunstein u. a., und Zersetzen der erhaltenen Schmelzen mit Schwefelsäure; oder das Mineralpulver wurde der Einwirkung von Flusssäure oder Fluorsalzen in der Hitze ausgesetzt. Debray[3]) endlich erhitzte das Gemenge des Mineralpulvers mit Kohle in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgas zum Rothglühen. Es sind das nicht ganz einfache und schnell ausführbare Methoden, weshalb eine weniger umständliche Art des Aufschliessens angestrebt wurde.

Zu unserer Verfügung stand fast ein Kilogramm hellgrün gefärbten Leukophans von Arendal in Norwegen, welcher dem Einen von uns durch die grosse Liebenswürdigkeit des Hrn. L. F. Nilson als Geschenk übermittelt war. Dieses Leukophanmaterial wurde zerkleinert und, nach thunlichst vollständiger mechanischer Entfernung

---

[1]) Diese Berichte XVII, 987 (1884).
[2]) Proc. Roy. Soc. XXXIX, 1—19.
[3]) Ann. Chim. Phys. [3] 44, 5.

der in demselben eingesprengt gewesenen schwarzen Turmalinkrystalle, im Achatmörser zu einem feinen Pulver zerrieben. Das Pulver wurde in einer geräumigen Platinschale mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und darauf mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, wobei das im Mineral enthaltene Fluor entwich. Dann wurde der Inhalt der Schale, der an Volum beträchtlich zugenommen hatte, unter beständigem Umrühren erhitzt, bis der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt war. Nach nochmaliger gleicher Behandlungsweise wurde der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei die ausgeschiedene Kieselsäure und der grösste Theil des gebildeten schwefelsauren Calciums ungelöst blieb. Die noch schwefelsaure Lösung enthielt, wie eine Analyse zeigte, ausser fast allem Beryllium, welches im Mineral vorhanden gewesen war, noch etwas Kupfer [1]) und Zink [1]), ferner Aluminium, Eisen und Calcium, und natürlich Natrium, ausserdem aber ziemlich viel Mangan [2]); Magnesium wurde nicht gefunden.

Diese vom unlöslichen Rückstand abfiltrirte, wässerige Lösung von unreinem schwefelsaurem Beryllium wurde behufs Reinigung in eine Lösung von überschüssigem, kohlensaurem Ammon eingeträufelt, in welcher der anfangs entstehende Niederschlag sich grösstentheils wieder löste. Nach dem Versetzen mit überschüssigem Ammoniak und zehntägigem Stehenlassen wurde filtrirt; das alkalische Filtrat war lichtgelb gefärbt. Dasselbe wurde durch Kochen in Platinschalen zersetzt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und geglüht. Derselbe zeigte eine gelbliche Färbung und enthielt ausser Beryllium noch Aluminium und Eisen.

Zur weiteren Reinigung der Beryllerde wurde zunächst genau nach der von Weeren [3]) so sehr empfohlenen, von Joy [4]) und Klatzo [5]) bestätigten Methode verfahren: der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit einem grossen Ueberschuss einer reinen concentrirten Salmiaklösung versetzt, und dann erst mit Ammoniak gefällt. Hierauf wurde Flüssigkeit und Niederschlag in Platinschalen unter Ersatz des verdampfenden Wassers anhaltend gekocht, wobei heftiges Stossen unvermeidlich ist. Doch selbst nach 25 stündigem Kochen war die Ammoniakentwickelung noch nicht ganz beendet, im ungelöst gebliebenen Rückstand fand sich noch reichlich Beryllerde, während das Filtrat ausser Beryllium sowohl Aluminium wie Eisen enthielt.

---

[1]) Wohl aus dem beim Zerkleinern des Leukophans benutzten Messingmörser stammend.

[2]) Dasselbe rührte vielleicht aus den beigemengten Turmalinkrystallen her, obwohl dieselben scheinbar unangegriffen blieben.

[3]) Poggendorff's Annalen 92, 103.

[4]) Sill. Journ. of Science [2] 36, 84.

[5]) Inaug.-Diss., Dorpat 1868; Journ. für prakt. Chem. 106, 228.

Mit dem aus dieser Lösung durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag wurde nach der von Gmelin[1]) und Schaffgotsch[2]) empfohlenen, von Weeren[3]), Joy[4]) und Hofmeister[5]) für ungenau gehaltenen Methode verfahren; er wurde in kalter reiner Kalilauge gelöst, filtrirt, und das Filtrat eine halbe Stunde lang in Platinschalen gekocht. Der dadurch entstandene Niederschlag erwies sich nach dem Filtriren und Auswaschen als frei von Thonerde, nicht aber von Eisenoxyd.

Diese Erfahrungen über die ausserordentliche Schwierigkeit einer vollkommenen Trennung der Beryllerde von Eisenoxyd und Thonerde waren gemacht, als die Abhandlung von A. Zimmermann[6]): »Ueber die Trennung der Thonerde und der Beryllerde« erschien, in welcher Zimmermann zu den gleichen Resultaten gelangt war. Um möglichst reines Berylloxyd zu erhalten, wandten wir hierauf die von A. Zimmermann zur Darstellung reiner Berylliumpräparate als beste empfohlene Methode an.

Die noch eisenhaltige Beryllerde wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, und mit einer zur vollständigen Lösung nicht genügenden Menge von ammoniakhaltiger Ammoniumcarbonatlösung digerirt. Nach zehn Tagen wurde filtrirt und in das Filtrat nach Humpidge's[7]) Vorschlag ein starker Dampfstrom so lange eingeleitet, bis die Ausscheidung der Beryllerde fast beendet war. Da es nicht auf quantitative Ausbeute ankam, wurde nicht bis zur vollständigen Zersetzung ausgekocht, da stets die letzten Reste des sich bildenden Niederschlages sich als unreiner erwiesen, als die vorher ausgeschiedene Masse. Nach viermaligem Wiederholen dieses Verfahrens erwies sich die alkalische, völlig farblose Lösung der Beryllerde als frei von Eisen; der durch Auskochen erhaltene Niederschlag war glänzend schneeweiss und löste sich in concentrirter Salzsäure mit schwach grüngelber Farbe.

Es ist dies ein eigenthümliches Verhalten der nach beschriebener Methode, so oft dieselbe auch wiederholt werden mag, gewonnenen Beryllerde, das unseres Wissens von keinem Autor besonders erwähnt worden ist. Doch verdanken wir gütigen Privatmittheilungen der um die Kenntniss der Berylliumverbindungen so hochverdienten HHrn. Joy, Nilson und Petterson die Gewissheit, dass auch ihre, auf

---

[1]) Poggendorff's Annalen 50, 175.
[2]) Poggendorff's Annalen 50, 183.
[3]) Poggendorff's Annalen 92, 98.
[4]) Sill. Journ. of Science [2] 36, 89.
[5]) Journ. für prakt. Chem. 76, 1.
[6]) Inaug.-Diss., Berlin 1887.
[7]) Proc. Roy. Soc. of London 39, 1.

gleiche Art dargestellte Beryllerde, obwohl dieselbe, wie die unsere, keine Eisen- oder Aluminiumreaction zeigte, sich in Salzsäure mit gelber Farbe löste. Mit dieser, zunächst als rein angenommenen Beryllerde [1]) wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

II. Darstellung von metallischem Beryllium.

Die bisher gebräuchlichen Methoden zur Gewinnung des Berylliummetalls bieten grosse Schwierigkeiten, da das Metall stets durch Reduction von festem Chlorberyllium dargestellt ward, die Herstellung einigermaassen beträchtlicher Mengen von Berylliumchlorid aber grossen Aufwand an Mühe und Zeit erfordert. Deshalb wurde die Bereitung des Metalles auf bequemerem Wege erstrebt.

Zunächst wurde versucht, die Beryllerde durch metallisches Magnesium zu reduciren. Bekanntlich wissen wir durch die Arbeiten von Geuther [2]), Phipson [3]), Parkinson [4]), dass eine ganze Reihe von Oxyden, wie die Kieselsäure [5]), Borsäure, das Calciumoxyd, Aluminiumoxyd [6]), Chromoxyd [7]) und andere Oxyde durch metallisches Magnesium unter verschieden heftigen Reactionserscheinungen reducirt werden. Auch eine Arbeit von L. Gattermann [8]) wies auf diese Verwendbarkeit des Magnesiums hin, ebenso die vor Kurzem erschienenen Untersuchungen von Cl. Winkler [9]) über die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

Die zu reducirende Beryllerde wurde in einem Porzellantiegel innig mit überschüssigem trockenen Magnesiumpulver gemischt, das Gemenge mit einer beträchtlichen Schicht trockenen Magnesiumpulvers

---

[1]) Die gelbgrüne salzsaure Lösung ergab, durch Ammoniak gefällt, ein schneeweisses Oxydhydrat, das nicht den geringsten Stich ins Gelbliche zeigte.

[2]) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 209;
Journ. für prakt. Chem. 95, 424.

[3]) Compt. rend. 51, 745;
Zeitschr. für Chem. 1866, 30;
Journ. für prakt. Chem. 96, 447;
Chem. Centralbl. 1866, 63.

[4]) Chem. Soc. Journ. [2] 5, 125 und 309;
Zeitschr. für Chemie 1867, 241 und 447;
Chem. Centralbl. 1867, 879.

[5]) Gmelin-Kraut, II [1], 729.

[6]) ibid. II [1], 618.

[7]) ibid. II [2], 283.

[8]) Diese Berichte XXII, 186.

[9]) ibid. XXIII, 44 und 120.

bedeckt [1]), und bis zur Entzündung erhitzt [2]). Dieselbe setzte sich dann selbstständig durch die ganze Masse fort, ohne dass weiteres Erhitzen durch die Flamme erforderlich war. Nach dem Erkalten zeigte sich die Beryllerde reducirt; das gebildete Metall konnte durch vielstündiges Kochen mit Salmiaklösung von Magnesium und Magnesiumoxyd getrennt werden, doch hatte es reichlich Silicium aufgenommen; auch zeigte sich der Tiegel sehr stark angegriffen. Deshalb wurde bei weiteren zwei Versuchen in Porzellantiegeln Magnesium zunächst allein verbrannt, bis die Tiegelwände vollständig mit Magnesiumoxyd bedeckt waren. Dann erst wurde das Gemenge von Beryllerde und Magnesium in den Tiegel gebracht, mit einer Schicht Magnesium bedeckt und entzündet. Doch war auch jetzt das gebildete Berylliummetall stark mit Silicium verunreinigt, so dass wir diese Methode zur Gewinnung eines möglichst reinen Präparates aufgaben.

Nun wurde versucht, das Metall aus einem leicht darstellbaren und beständigen Berylliumsalze zu gewinnen, und zwar wurde das Fluorberylliumkalium gewählt. Dasselbe wurde bereitet durch Lösen von Beryllerde in reiner, kieselfreier Flussäure in einer Platinschale und Versetzen der eingeengten Lösung mit reiner concentrirter Fluorkaliumlösung, so lange noch ein Niederschlag entstand. Das gewonnene Doppelsalz wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und analysirt.

	Gefunden		Mittel	Berechnet für die Formel K_2BeFl_4
	I.	II.		
Be	5.60 pCt.	5.65 pCt.	5.625 pCt.	5.64 pCt.
K	47.52 »	47.82 »	47.67 »	47.80 »
Fl	46.88 »	46.53 »	46.705 »	46.56 »

Nachdem somit die Abwesenheit von Krystallwasser in dem Doppelsalze nachgewiesen war, wurde dasselbe in einem Stahltiegel, wie ihn Nilson und Petterson [3]) benutzt und beschrieben haben, mittels berechneter Menge von Natrium reducirt, während der übrige

---

[1]) Durch Verbrennung dieser Magnesiumschicht sollte im Moment der Reduction des metallischen Berylliums der Sauerstoff der im Tiegel befindlichen Luft möglichst absorbirt werden, um die Oxydation des gebildeten Berylliummetalles zu vermeiden.

[2]) Diese vor mehr als einem Jahre von uns ausgeführten Versuche theilen wir nur in Kürze mit, da Cl. Winkler im letzterschienenen Hefte dieser Berichte ebenfalls über die Reducirbarkeit der Beryllerde durch Magnesium berichtet.

[3]) Wied. Ann. [N. F.] 4, 554 – 585 (1878) u. a. O.

Raum des Tiegels vollkommen mit Chlornatriumdampf gefüllt war. Beim ersten Versuche wurden 13.4 g bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Fluorberylliumkalium mit 3.8 g reinem oxydfreiem Natrium 31 Minuten lang in einem Perrot-Muencke'schen Ofen bis zur hellen Rothglut erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels mit Wasser behandelt und das ungelöst bleibende Berylliummetall durch Dekantation vollständig ausgewaschen. Es blieb ein Präparat zurück, in dem deutlich kleine hexagonale Berylliumkrystalle erkennbar waren, das ausserdem aber aus pulverförmigem Beryllium bestand, verunreinigt durch Eisen, sowie ganz wenig Eisen- und Berylliumoxyd. Die reinen Krystalle konnten mittels Thoulet'scher Lösung, die in geeigneter Weise verdünnt war, für sich gesondert werden.

Bei einem zweiten Versuch wurden unter den gleichen Umständen 22.2 g Fluorberylliumkalium mit 6.5 g Natrium nur 26 Minuten lang bis zur Rothgluth erhitzt: das Ergebniss war, dass das gebildete Berylliummetall mit den Wänden des Tiegels noch nicht in Berührung gekommen, dass aber die Reduction des Doppelsalzes noch nicht beendet war. Demgemäss war das gewonnene Metall frei von Eisen und Eisenoxyd, enthielt aber viel Beryllerde. Dieselbe war offenbar entstanden durch Zersetzung des unangegriffenen Doppelfluorides mittels Natronlauge, welche sich wiederum durch Lösen des unverbraucht gebliebenen Natriums in Wasser gebildet hatte. Demnach dürfte es am rathsamsten sein, das Erhitzen des Reductionstiegels im Muencke'schen Ofen No. III bei diesen Versuchen nicht mehr, aber auch nicht weniger als 28 bis 29 Minuten lang fortzusetzen, das heisst bis zu mittlerer Rothglut. Die Reduction des Doppelsalzes, sowie seine Darstellung verlaufen so glatt, dass man innerhalb eines Tages aus nicht unbeträchtlichen Mengen Berylliumoxyd das metallische Beryllium gewinnen kann.

III. Verhalten der Beryllerde als schwache Säure und gegen schwache Säuren.

Das periodische Gesetz lehrt, dass mit steigendem Atomgewicht bei Elementen derselben Gruppe die Basizität ihrer Oxyde wächst, der Säurecharakter derselben abnimmt. Diese Eigenschaft scheinen die typischen Elemente zu theilen, denn ihre Oxyde besitzen entschieden weniger basischen Charakter als die der anderen Glieder ihrer Gruppen. Von diesem Gesichtspunkte aus ist das Verhalten des Berylliums bisher nur wenig untersucht, so dass uns eine Prüfung desselben erwünscht schien.

Zunächst war anzunehmen, dass die Beryllerde mit den Alkalien »Beryllate« zu liefern im Stande sei, also Verbindungen, in denen das Berylliumoxyd als Säure auftritt. Allerdings ist ein entsprechendes

Verhalten des Magnesiums, des dem Beryllium zunächst stehenden Gliedes derselben Gruppe, dessen Oxyd in Aetzalkalien fast unlöslich ist, nicht bekannt; jedoch ist die Beryllerde leicht in fixen Alkalien löslich, und auch das Oxyd des Zinks kann den stärksten Alkalien gegenüber als Säure fungiren[1]). Dass das Beryllium die gleiche Fähigkeit besitzt, zeigen folgende Versuche.

Es wurde frisch gefälltes Berylliumhydroxyd in einer kohlensäurefreien Atmosphäre so lange mit wenig concentrirter wässeriger Kalilauge digerirt, bis letztere vollkommen gesättigt war. Nach dem Filtriren durch einen Silbertrichter wurde das Filtrat in Nickelschalen über Schwefelsäure und Aetzkali im Vacuum eingeengt. Nach vielen Wochen erst schied sich eine schneeweisse, seidenglänzende Masse aus, die auf einem Silbertrichter von der Mutterlauge abfiltrirt wurde. Das Salz war in Alkohol unlöslich und wurde damit ausgewaschen. Es lag ein Kaliumberyllat vor, denn die Verbindung war in Wasser löslich, in verdünnter Salzsäure sehr leicht, und enthielt Kalium und Beryllium, jedoch keine Spur von Kieselsäure, da die Substanz nie mit Glas in Berührung gekommen war. Eine quantitative Analyse des Beryllates wurde nicht ausgeführt, da dieser Körper wegen seiner ausserordentlichen Hygroskopizität nicht wägbar war und ferner nie frei von kohlensaurem Kali erhalten werden konnte; denn selbst Kohlensäure zersetzt das Beryllat mit grosser Leichtigkeit.

Ein etwas reineres Beryllat wurde erhalten, als nicht wässerige, sondern alkoholische Kalilauge, mit Berylliumhydroxyd gesättigt, im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eingeengt ward. Um die Gegenwart von kohlensaurem Kali möglichst auszuschliessen, wurde filtrirt, sobald die Ausscheidung des seidenglänzenden Salzes begann. Die Analyse des aus dieser Mutterlauge gewonnenen Beryllates wies auf die Formel $Be(OK)_2$ hin, denn sie ergab als Verhältniss von Beryllium zu Kalium Werthe, welche zwischen 1 : 2.34 und 1 : 2.61 schwankten. Der Ueberschuss an Kalium rührt daher, dass auch so die Bildung von kohlensaurem Kali nicht ganz zu vermeiden war. Ohne Zweifel tritt das Berylliumoxyd in diesen Verbindungen als schwache Säure auf.

Demgemäss kann es auch nur eine schwache Basis sein. Ist dieses der Fall, so müssen neutrale Salze des Berylliums, zumal mit schwachen Säuren, nur schwer oder garnicht darstellbar sein; wohl aber giebt es vielleicht basische Berylliumsalze von schwachen Säuren. Deshalb wurde zunächst das Verhalten des Berylliumoxydes gegen schweflige Säure und Borsäure eingehender studirt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 21, 1589.

1. Beryllerde und schweflige Säure.

Frisch gefälltes Berylliumhydroxyd ist in wässeriger schwefliger Säure leicht löslich, doch giebt, wie Atterberg[1]) mittheilt, diese Lösung neben Schwefelsäure keine Krystalle. Dieser Versuch wurde wiederholt: eine gesättigte Lösung von Berylloxydhydrat in wässeriger schwefliger Säure wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali tagelang eingetrocknet; es hinterblieb ein zähes farbloses Gummi, während das Aetzkali beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd aufgenommen hatte. In diesem Rückstand, der von Atterberg nicht analysirt ward, wurde das Verhältniss von Beryllerde zu Schwefeldioxyd bestimmt, und zwar in drei gesondert von einander dargestellten Producten. Es wurde gefunden SO_2 zu BeO:

I.	II.	III.
= 1 zu 2.018	= 1 zu 1.986	= 1 zu 2.039.

Demnach ist der so gewonnene Rückstand ein basisches Berylliumsulfit von der Formel $BeSO_3 . BeO$.

Versucht man, das so dargestellte Gummi in Alkohol zu lösen, so entsteht eine weisse Trübung, die bei weiterem Zusatz von Alkohol nicht verschwindet, auch nicht bei Zufügung von wenig Wasser. Einige Tropfen Schwefeldioxydlösung dagegen lassen die Trübung verschwinden. Lässt man diese alkoholische Lösung über Schwefelsäure und Aetzkali im Vacuum eintrocknen, so hinterbleibt ebenfalls ein farbloses Gummi, noch zäher als das oben erhaltene, während auch jetzt das Aetzkali schweflige Säure absorbirt hatte. Zwei getrennt von einander auf diese Weise dargestellte Rückstände ergaben bei der Analyse als Verhältniss von Schwefeldioxyd zu Beryllerde

I.	II.
3 zu 4.023	3 zu 4.040,

was einem Gehalt von 3 SO_2 auf 4 BeO entspricht. Aus dieser alkoholischen Lösung wurde demnach ein ebenfalls basisches Berylliumsulfit erhalten, welches die Formel $3\,BeSO_3 . BeO$ besitzt.

Da das aus alkoholischer Lösung dargestellte Sulfit einen weit höheren Gehalt an schwefliger Säure besitzt, als das aus wässeriger Lösung erhaltene, so wurde versucht, bei gänzlichem Ausschluss von Wasser ein neutrales Sulfit zu gewinnen. Demgemäss wurde in absoluten Alkohol bis zur Sättigung ein Strom von trockenem Schwefeldioxyd eingeleitet und darin frisch gefälltes, reines, fünf bis sechs Mal mit Alkohol ausgewaschenes Berylliumhydroxyd aufgelöst. Die erhaltene farblose und klare Lösung lieferte über Schwefelsäure, Aetzkali und Natronkalk im Vacuum einen weissen krystallinischen

---

[1]) Bull. Soc. Chim. [2] 24, 358.

Rückstand, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen hexagonalen Täfelchen bestand. Die Analyse dieses Rückstandes bot Schwierigkeiten dar, da derselbe weder in Wasser noch in Alkohol unzersetzt löslich ist, sondern in beiden Fällen Schwefeldioxyd verliert. Die wässerige Lösung ergab bei der Analyse einen Gehalt von 1 SO_2 auf 1.98 BeO; also hatte sich bei der Lösung der Berylliumsulfitkrystalle wiederum das erste basische Salz gebildet. In Folge dessen wurde zur Analyse ein anderer Weg eingeschlagen: das Sulfit wurde bei Zimmertemperatur im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, hierauf eingewogene Mengen desselben im Platintiegel verglüht und die hinterbleibende Beryllerde bis zur Gewichtsconstanz im Ammoniakstrom erhitzt. Dass der Gewichtsverlust des Sulfits beim Glühen direct dem Gehalte des Salzes an Schwefeldioxyd entspricht, zeigte eine Verbrennung der Substanz mit Bleichromat, welche kein Wasser lieferte. In 100 Theilen des krystallisirten Berylliumsulfites wurden

	Gefunden I.	II.	Berechnet für Be SO_3
BeO	28.0	28.12	28.15 pCt.
SO_2	72.0	71.88	71.85 »

Ein krystallisirtes neutrales Berylliumsulfit konnte also in der That nur unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaassregeln erhalten werden, und es zeigte sich der so sehr schwach basische Charakter der Beryllerde auch darin, dass sie mit einer schwachen Säure, wie mit schwefliger Säure, stets nur basische Salze bildet, sobald durch Gegenwart auch nur geringer Mengen von Wasser die Gelegenheit zur Bildung basischer Salze gegeben ist.

2. Beryllerde und Borsäure.

Ueber Berylliumborate liegt bis jetzt noch keine Untersuchung vor. Es zeigte sich zunächst, dass frisch gefällte Beryllerde in der Kälte wie in der Wärme mit Borsäurelösung nicht reagirt, ebenso mit schmelzender Borsäure. Auch die Fällung von neutraler Berylliumsulfatlösung durch borsaures Baryum lieferte kein Berylliumborat, sondern Beryllhydroxyd, weil das Baryumborat nicht frei von Baryumhydroxyd erhalten werden konnte. Versetzt man dagegen eine salzsaure Lösung von Beryllerde mit Boraxlösung, so entsteht eine weisse, äusserst voluminöse Fällung. Der so entstandene Niederschlag ist dem gefällten Berylliumhydroxyd äusserlich sehr ähnlich, wurde auch anfangs für solches gehalten, zeigte jedoch nach dem völligen Auswaschen spectroskopisch noch die grünen Borlinien, nicht aber die gelbe Natriumlinie. Demnach war die im Niederschlag enthaltene Borsäure als Berylliumborat vorhanden, und nicht etwa als unausgewaschen zurückgebliebener Borax. Dasselbe Borat wurde durch

Neutralisiren von saurer Chlorberylliumlösung durch Natriumcarbonat bei Gegenwart von viel freier Borsäure erhalten. Eine Reihe von Berylliumboraten wurde nach obigen Methoden gesondert dargestellt, und es ergaben die Analysen dieser Präparate, welche auf verschiedenen Wegen ausgeführt wurden, folgende Werthe:

	Gefunden		Ber. f. d. Formel $5BeO . B_2O_3$		
	für BeO	für B_2O_3	BeO	B_2O_3	
I.	64.72	35.28	—	—	pCt.
II.	64.56	35.44	—	—	»
III.	64.60	35.40	—	—	»
IV.	64.94	35.06	—	—	»
V.	63.21	36.79	—	—	»
VI.	63.88	36.12	—	—	»
VII.	64.20	35.80	—	—	»
Mittel:	64.30	35.70	64.286	35.714	pCt.

Die Borsäurebestimmung in den ersten zwei Analysen wurde nach einer Modification der H. Rose'schen[1]) Methode ausgeführt, in III bis V wurde das Bor als Borfluorkalium bestimmt. In VI und VII wurde der bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Niederschlag direct verglüht und zuletzt mindestens sechs Stunden in einer Ammoniakatmosphäre erhitzt, bis der Rückstand aus reiner Beryllerde bestand, wie die spectroskopische Untersuchung desselben erwies. Die Uebereinstimmung von Analyse VI und VII mit I bis V zeigt, dass beim Glühen nur Borsäure entwich und im getrockneten Salze kein Wasser vorhanden war. Es liegt also ein basisches Berylliumborat vor von der Formel $5BeO . B_2O_3$. Die Bildung desselben zeigt, ebenso wie die der basischen Sulfite, eine wie schwache Basis das Berylloxyd ist.

Wie oben erwähnt, liess sich in der zu den beschriebenen Versuchen verwendeten schneeweissen Beryllerde keine Spur von Aluminium oder Eisen nachweisen, doch löste sich dieselbe in concentrirter Salzsäure mit gelblich grüner Farbe, gleich der von Joy, Nilson und Petterson dargestellten. Es war uns von vornherein auffallend, dass eine saure Lösung von Chlorberyllium überhaupt gefärbt sein soll. Denn die Oxyde aller Nachbarn des Berylliums im periodischen System geben mit Salzsäure farblose Lösungen. Deshalb wurde versucht, eine Beryllerde zu gewinnen, welche, auch in grösserer Menge in concentrirter Salzsäure gelöst, ebenfalls eine vollständig ungefärbte saure Chloridlösung liefert.

Dies zu erreichen, ist uns durch Anwendung einer neuen Reinigungsmethode für Beryllerde gelungen. Nach der bisher üblichen,

[1]) Fresenius, quant. Anal. I, S. 422a.

auch von uns benutzten Methode der Reinigung mittels kohlensauren Ammons resultirt schliesslich eine völlig farblose, wasserklare Lösung von Berylliumoxyd in Ammoniumcarbonat. Eine Probe derselben giebt, mit etwas Schwefelammonium versetzt, durchaus keinen Niederschlag; versetzt man aber die ganze Masse mit viel Schwefelammon und lässt nach dem Umschütteln in festverschlossenen Flaschen ein bis zwei Tage stehen, so bemerkt man, dass sich nunmehr eine ganz geringe Menge eines schwarzen Niederschlages ausgeschieden hat. Erst die von demselben abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Auskochen ein Berylliumcarbonat, das, ebenso wie die aus demselben durch Glühen erhaltene Beryllerde, mit concentrirter Salzsäure eine absolut farblose Lösung liefert. Von dieser ganz reinen Beryllerde sind bis jetzt etwa 200 g dargestellt.

Da uns so bedeutende Mengen einer Beryllerde zur Verfügung stehen, die wir für reiner halten, als das sonst zu Atomgewichtsbestimmungen des Berylliums verwendete Material, so haben wir uns zur Aufgabe gestellt, das Aequivalent dieses Elementes von Neuem zu bestimmen. Wir thun dies um so lieber, als die bisher für Beryllium gefundenen Atomgewichte zwischen 9.25 und 9.08, also fast um zwei Procent des Werthes für Beryllium, schwanken; der niedrigste Werth 9.08 aber, welcher von Nilson und Petterson erhalten wurde, hat bisher noch keine Bestätigung gefunden. Principiell erscheint wohl der kleinste Werth für Beryllium auch als der wahrscheinlichste, zumal bei Anwendung einer so einwandfreien Methode der Aequivalentsbestimmung, wie es die Ueberführung von Berylliumsulfat in Beryllerde durch Glühen ist. Denn mit wenigen Ausnahmen wird jede Verunreinigung eines so leichten Oxydes, wie es die Beryllerde ist, das Aequivalent derselben erhöhen. Eine bis jetzt mit unserem Material ausgeführte Vorbestimmung lässt in der That als wahrscheinlich erscheinen, dass das wirkliche Atomgewicht des Berylliums noch etwas niedriger ist, als der von Nilson und Petterson gefundene Werth 9.08.

Dass wir diese Versuche mit so grossen Mengen von werthvollem Material ausführen können, verdanken wir zum Theil der Liebenswürdigkeit des Hrn. L. F. Nilson, zum Theil der Freigiebigkeit des Elizabeth Thompson Science Fund, welcher dem Einen von uns grössere Mittel zur Beschaffung beträchtlicher Mengen von Gadolinit zur Verfügung stellte; dieses Mineral lieferte als Nebenproduct Beryllerde.

108. L. Gattermann und W. Haussknecht: Ueber den Ersatz der Amidogruppe durch Rhodan.

(Eingegangen am 1. März.)

Rhodanide der aromatischen Reihe, welche die Rhodangruppe am Benzolkern enthalten, sind nur in geringer Anzahl bekannt. So stellte Billeter das Phenyl- und β-Naphtylrhodanid dar, während von Gabriel das Diphenylrhodanid sowie das *m*-Phenylenrhodanid beschrieben wurden. Da die zur Darstellung dieser Rhodanide angewandten Methoden theils wegen der damit verbundenen schlechten Ausbeuten, theils wegen der nur schwierig zu gewinnenden Ausgangsmaterialien grössere Quantitäten dieser Substanzen zu gewinnen nicht gestatteten, so erschien es uns nicht ohne Interesse, eine neue Darstellungsmethode dieser Körperklasse zu suchen, zumal weiterhin auch andere zur Zeit nur schwer zugängliche Substanzen, wie z. B. Thiophenole, aus jenen durch glatte Zersetzungen leicht erhalten werden können. — Zur Darstellung der Rhodanide wurden bislang zwei Methoden angewandt: Man liess 1. Chlor- oder Jodcyan auf die Bleisalze von Thiophenolen einwirken:

z. B.: $(C_6H_5.S)_2Pb + 2ClCN = PbCl_2 + 2C_6H_5.S.CN$.

Diese Reaction verläuft zwar beim Rhodanphenyl sehr glatt; allein in der Reihe des Diphenyls entsteht hierbei in grösster Menge Disulfid. Ausserdem leidet diese Reaction noch an dem Mangel, dass Thiophenole nicht leicht in grösserer Quantität zu gewinnende Ausgangsmaterialien sind, woraus es sich dann auch erklärt, dass selbst die nächsten Homologen des Rhodanphenyls noch nicht bekannt sind. Die zweite Methode, welche Billeter ausschliesslich zur Darstellung des Rhodanphenyls angewandt hat, beruht auf der Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf eine Diazoverbindung: Eine wässerige Lösung von Diazobenzolsulfat wurde mit Rhodanwasserstoffsäure versetzt, das Reactionsgemisch längere Zeit stehen gelassen und dann schwach erwärmt. Unter Entweichen von Stickstoff bildet sich so Rhodanbenzol, welches durch Destillation mit Wasserdampf und Fractionirung rein gewonnen wird. Zwar sind im Gegensatz zu der erstbeschriebenen Methode hier die Ausgangsmaterialien leicht zugängliche, allein diese Reaction hat den Fehler, dass die dabei erzielte Ausbeute nur eine äusserst minimale ist. Man erkennt dies schon daraus, dass Billeter sich das Material für die Untersuchung des Rhodanphenyls nach der ersten Methode dargestellt hat.

Es war nun höchst wahrscheinlich, dass die seit ihrer Entdeckung in so zahlreichen Fällen mit stets gleich gutem Erfolge angewandte Sandmeyer'sche Methode auch für die Darstellung von Rhodaniden müsse verwerthet werden können. In der That bestätigte sich diese Vermuthung, und wir erhielten mit Leichtigkeit durch Einwirkung

von Diazosalzen auf Kupferrhodanür die Rhodanate. Allein in einem Punkte unterscheidet sich unsere Methode wesentlich von der Sandmeyer's. Während Letzterer die Zersetzung der Diazoverbindungen stets in der Wärme ausführt, arbeiten wir in der Kälte, wodurch sowohl eine Verharzung des Diazosalzes wie auch die Bildung von Phenolen fast ganz umgangen wird. Wir lassen eine genaue Beschreibung der Darstellung des Phenylrhodanides folgen und bemerken, dass wir in gleicher Weise auch andere Rhodanide wie *o*- und *p*-Tolylrhodanid, *α*-Naphtylrhodanid u. a. gewonnen haben. Die nähere Beschreibung dieser Substanzen sowie der damit ausgeführten Reactionen werden wir an einem anderen Orte demnächst ausführlich mittheilen.

Rhodanphenyl aus Anilin.

31 g Anilin (1/3 Molekül) werden in einem Gemisch von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 200 g Wasser gelöst und in der bekannten Weise mit 23 g Natriumnitrit diazotirt. Zu dieser Diazolösung fügt man dann eine concentrirte wässerige Lösung von 35 g Rhodankalium und hierauf allmählich eine Paste von Kupferrhodanür. Letztere wurde dargestellt, indem ein Gemisch von 80 g Kupfervitriol und 150 g Eisenvitriol in Wasser gelöst, dann mit 35 g Rhodankalium gefällt und durch Filtration rein gewonnen wurde. In der Kälte findet hierbei eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt; man beschleunigt die Reaction, indem man häufig umrührt, was man am besten mit Hülfe einer Turbine ausführt. Nach 3 Stunden ist die Reaction beendet und man kann das Rhodanphenyl mit Wasserdämpfen übertreiben und durch Rectification leicht in reinem Zustande gewinnen. Da im Gegensatz zu der Methode von Billeter die Ausbeute an Rhodanphenyl eine recht gute ist, so ist dieser bislang kostbare Körper damit zu einem leicht zugänglichen geworden und man kann diese Methode auch mit Vortheil zur Gewinnung von Thiophenol benutzen, da das Rhodanphenyl mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat glatt in dieses übergeht.

Mit gleich gutem Erfolge haben wir auch eine Anzahl anderer Rhodanide dargestellt.

Soeben ist es auch dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Herrn stud. Cantzler gelungen, die Amidogruppe mit Hülfe der Diazoverbindung durch den Rest der Cyansäure zu ersetzen. Wenngleich die Ausbeute hinter der theoretischen weit zurückbleibt, so ermöglicht es unsere Methode doch bereits jetzt, in kürzester Zeit aus leicht zugänglichen Materialien die so reactionsfähigen Isocyanate in kleineren Quantitäten zu gewinnen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

109. Th. Curtius und R. Jay: Darstellung von Hydrazin aus Aldehydammoniak.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. März.)

Vor nunmehr 6 Jahren hat der Eine von uns das Verhalten der salpetrigen Säure gegen Aldehydammoniak in der Absicht untersucht, nach Analogie der Bildung von Diazoverbindungen aus Amidofettsäureäthern zu einem Diazocarbinol zu gelangen.

$$\underset{\text{Amidoessigsäure}}{CH_2NH_2CO_2H} + NOOH = \underset{\text{Diazoessigsäure}}{CHN_2CO_2H} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{CH_3CHNH_2OH} + NOOH = \underset{\text{Diazocarbinol.}}{CH_3CN_2OH} + 2H_2O$$

Derselbe berichtete seiner Zeit über den Verlauf der Reaction Folgendes [1]):

»Höchst eigenthümlich ist das Verhalten des Aldehydammoniaks in saurer, wässeriger Lösung gegen salpetrige Säure. Es entsteht eine citronengelbe, flüssige Base, welche mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist und genau wie Campher riecht. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, siedet unter 35 mm Druck unzersetzt bei 95° C., bei gewöhnlichem Luftdruck unter starker Zersetzung gegen 170°. Das frisch destillirte, gelbe Oel färbt sich beim Stehen in geschlossenen Gefässen unter Abscheidung eines rothbraunen Bodensatzes rasch dunkler. Leitet man trockenes Salzsäuregas in die ätherische Lösung dieses Körpers, so fällt ein weisses, in Alkohol und Wasser leicht lösliches Chlorhydrat in Form weisser Nädelchen aus. Man kann aus diesem Salz die ursprüngliche Base jedoch nicht wieder abscheiden.

Dieser Körper, welcher äusserlich viel Aehnlichkeit mit Diazofettsäureäthern besitzt, ist aber keine einfach zusammengesetzte Diazoverbindung mehr; er entfärbt sich beim Kochen mit Säuren ohne wesentliche Gasentwicklung. Die Dampfdichte bewies, dass 3 Moleküle Aldehydammoniak an seiner Bildung betheiligt sind. Den zahlreichen Analysen, welche keine scharfen Resultate gaben, kann bis jetzt nur mit Sicherheit entnommen werden, dass der Körper auf 3 Moleküle Aldehyd 2 Atome Stickstoff enthält.«

Nach der Entdeckung des Hydrazins und der Aufklärung des Processes, welcher sich bei der merkwürdigen Bildung dieses Körpers aus Triazoessigsäure vollzieht [2]), einer der Diazoessigsäure trimeren Substanz, schien es uns angezeigt, die Natur des Einwirkungsproductes

---

[1]) Curtius: Diazoverbindungen der Fettreihe. München 1886. (Bei F. Straub.) S. 40.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2], 39.

von Salpetrigsäure auf Aldehydammoniak näher zu untersuchen, da nach den früheren Beobachtungen in demselben ebenfalls ein Trimeres der erwarteten Substanz vorzuliegen schien, welches eventuell zum Hydrazin führen konnte.

Wir haben in der That aus diesem Körper durch reducirende Mittel Hydrazin dargestellt und gleichzeitig die chemische Constitution der Substanz klargelegt. Leider ist die Ausbeute an Hydrazin bei den zum Ziele führenden Reactionen viel zu wenig befriedigend, als dass man Aldehydammoniak als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Diammoniumsalzen benutzen könnte.

Folgendes sind die Resultate unserer Beobachtungen, bei deren Wiedergabe wir von einer structurchemischen Betrachtung des Paraldehydmoleküls gänzlich Abstand nehmen, da sich alle chemischen Veränderungen in der Substanz nur auf ein Kohlenstoffatom beziehen. Wir schreiben dasselbe $C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} = 3(CH_3CHO)$.

A. Theoretisches.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine kalte, schwach angesäuerte, wässerige Lösung von Aldehydammoniak entsteht das Nitrosamin einer Base von der Zusammensetzung: $C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\NH\end{matrix}$, welche man als Paraldehyd auffassen muss, in welchem ein Aldehydsauerstoffatom durch Imid ersetzt ist und welche wir als Paraldimin bezeichnen wollen.

Zu dieser Auffassung des Paraldimins als Imidoparaldehyd berechtigt die Thatsache, dass dieser Körper unter Aufnahme von einem Molekül Wasser glatt in Paraldehyd und Ammoniak zerfällt.

$$C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\NH\end{matrix} + H_2O = C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + NH_3.$$

Paraldimin.

Das Paraldimin ist eine unzersetzt flüchtige, flüssige Base, von eigenthümlichem, an Paraldehyd erinnerndem Geruch. Ihre Zusammensetzung $C_5H_{13}NO_2$ wurde durch die Analyse und die Ermittlung der Dampfdichte festgestellt. Paraldimin bildet ein an trockener Luft beständiges, gut charakterisirtes Chlorhydrat, aus welchem man durch Einwirkung von Natriumnitrit in wässeriger Lösung nach der Gleichung:

$$C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\NH.HCl\end{matrix} + NOONa = C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\N.NO\end{matrix} + H_2O + NaCl$$

das Nitrosoparaldimin, $C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ N.NO\end{matrix}$, leicht in berechneter Menge erhält.

Das so gewonnene Nitrosoparaldimin ist identisch mit der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aldehydammoniak unmittelbar erhaltenen Verbindung. Man muss daher, da die Molekulargrösse des Aldehydammoniaks bekannt ist, annehmen, dass entweder durch die Einwirkung der zugesetzten Schwefelsäure, oder durch die der salpetrigen Säure die Trimerisirung des Aldehydmoleküls unter Bildung von Paraldimin vor sich geht, und dass aus letzterem dann unter dem Einfluss von salpetriger Säure das Nitrosamin sich bildet. Schematisch vollzieht sich der Process nach folgender einfachen Gleichung:

$$3CH_3C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ OH\\ \diagup\\ NH_2\end{matrix} + NOOH = C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ N.NO\end{matrix} + 2H_2O + 2NH_3.$$

Aldehydammoniak — Nitrosoparaldimin

Nitrosoparaldimin ist die schon Eingangs charakterisirte citronengelbe, flüchtige, flüssige Verbindung, welche den intensiven, reinen Geruch des Camphers besitzt, im Vacuum unzersetzt destillirt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aber beim Stehen an der Luft sowohl, wie in geschlossenen Gefässen sich rasch verändert. Die Verbindung zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, wie denn der Körper ausserordentlich leicht unter Wasseraufnahme salpetrige Säure abspaltet.

Lässt man wenig feuchtes Salzsäuregas auf die ätherische Lösung von Nitrosoparaldimin einwirken, so zerfällt die Nitrosoverbindung nach der Gleichung:

$$C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ N.NO\end{matrix} + HCl + H_2O$$

$$= C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH.HCl\end{matrix} + NOOH$$

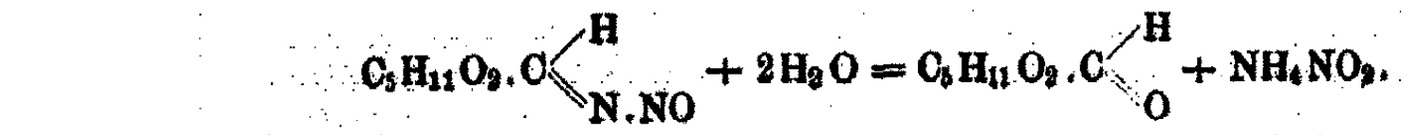
glatt in salzsaures Paraldimin und salpetrige Säure.

Ist Gelegenheit geboten, noch ein zweites Molekül Wasser aufzunehmen, so zerfällt die Base weiter in Paraldehyd und Ammoniak.

$$C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH.HCl\end{matrix} + H_2O = C_5H_{11}O_2.C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Man kann also successive die beiden Stickstoffatome der Nitrosoverbindung abspalten. Beide Vorgänge vollziehen

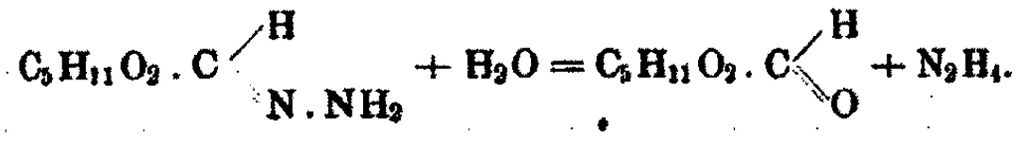
sich mit einem Male, wenn man die Nitrosoverbindung mit Säuren kocht:



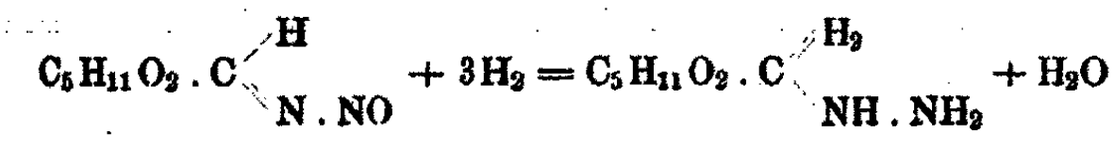
Besondere beachtenswerth sind die Erscheinungen, welche bei der Reduction des Nitrosoparaldimins auftreten. Es zeigte sich, dass, wenn man das Nitrosamin mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des gelben Oeles digerirt und die abfiltrirte farblose Flüssigkeit noch eine Zeit lang kocht, diese Lösung beträchtliche Mengen an Diammoniumsulfat, $N_2H_4.SO_4H_2$, enthält.

Ein Einblick in den Mechanismus dieser Reaction wurde dadurch gewonnen, dass das Nitrosamin zunächst durch die sanfter verlaufende Reduction mittelst Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung in Amidoparaldimin übergeführt wurde.

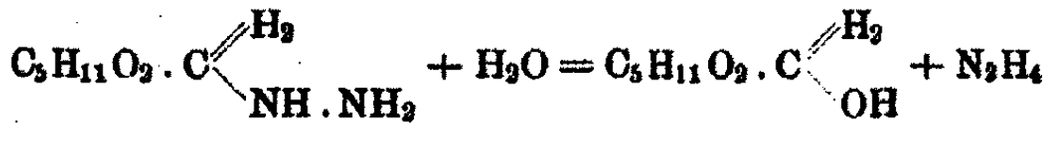
Amidoparaldimin ist eine starke, flüchtige Base, welche nicht unzersetzt destillirt werden kann. Ihr salzsaures Salz ist ausserordentlich hygroskopisch. Kocht man Letzteres mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt die Base unter Wasseraufnahme in Hydrazin und Paraldehyd.



Die Ausbeute bei dieser Reaction ist, wie schon erwähnt, sehr wenig befriedigend. Wir vermuthen, dass dies daher rührt, dass bei der Reduction des Nitrosoparaldimins zum Theil auch unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff nach der Gleichung



neben Amidoparaldimin eine um 2 Wasserstoffatome reichere Base sich bildet, welche beim Kochen mit Säuren nach allen bisherigen Erfahrungen über die Diamidbildung weit schwieriger Hydrazin abspalten muss. Denn ginge bei diesem wasserstoffreicheren Körper die Hydrazinabspaltung glatt vor sich, so müsste sich andererseits im Sinne der Gleichung:



ein Carbinol von der Zusammensetzung $C_5H_{11}O_2 . CH_2OH$ bilden. Ein derartiger Körper entsteht aber offenbar nicht so leicht, wie aus Amidoparaldimin, $C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ N . NH_2\end{matrix}$, Paraldehyd.

Aus gleichem Grunde entsteht aus Amidodiäthylin (as. Diäthylhydrazin), $(C_2H_5)_2 = N . NH_2$, unter Wasseraufnahme kein Hydrazin, weil sich andererseits Aethyläther bilden müsste,

$$(C_2H_5)_2 = N . NH_2 + H_2O = (C_2H_5)_2O + N_2H_4,$$

ebenso wenig, wie aus Hydrazobenzol unter Abspaltung von Phenyläther nach der Gleichung

$$C_6H_5NH . NHC_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_2O + N_2H_4$$

Hydrazin hervorgeht.

B. Experimentelles.

Nitrosoparaldimin, $C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ N . NO\end{matrix}$.

300 g reines Aldehydammoniak werden in einem 2 L fassenden Scheidetrichter in wenig Eiswasser gelöst und so lange abgekühlte verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zufliessen gelassen, bis die Flüssigkeit Lakmus deutlich röthet. Ist der Neutralisationspunkt erreicht, so werden noch 30—40 ccm derselben Schwefelsäure zugegeben. Hierzu setzt man sofort 70 g Natriumnitrit in concentrirter, eiskalter Lösung, worauf die Mischung sich durch die Ausscheidung des Nitrosamins gelblich trübt.

Nach einigem Stehenlassen wird das Oel der wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether leicht entzogen. Dieselbe scheidet durch successiven Zusatz kleiner Mengen verdünnter Schwefelsäure und Nitritlösung unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffsauerstoffverbindungen weitere Mengen an Nitrosamin aus, welche jedesmal durch Aether ausgeschüttelt werden. Man fährt mit dieser Operation so lange fort, bis keine Trübung der wässrigen Flüssigkeit auf Zusatz von Säure oder Nitrit mehr eintritt. Die gelben ätherischen Auszüge werden gesammelt und möglichst bald so lange mit wässriger Sodalösung durchgearbeitet, bis letztere Lakmus bläut, zwei- bis dreimal mit Wasser gewaschen, 10 Minuten lang mit viel fester Pottasche durchgeschüttelt und sofort wieder von letzterer abgegossen. Der Aether wird nun abgetrieben, bis die Temperatur in der Flüssigkeit auf 50° C. steigt, und der röthlich-gelbe Rest sofort mit Wasserdämpfen destillirt. Es hinterbleibt bei letzterer Operation ein braunrothes Harz; das Nitrosamin selbst destillirt mit gelber Farbe leicht und vollständig über. Man entzieht letzteres dem Condensationswasser

von Neuem mit wenig Aether, schüttelt den ätherischen Auszug einige Minuten lang mit fester Pottasche und lässt ihn dann über entwässertem Kupfervitriol[1]) zwei Tage völlig trocknen. Nach sorgfältigem Abfiltriren wird die Flüssigkeit unter stark vermindertem Luftdruck fractionirt. Man erhält 20 g an reinem Nitrosamin, entsprechend einer Ausbeute von nur 7.6 pCt.

Analysen des Nitrosoparaldimins.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd ausgeführt. Die mit * bezeichneten Bestimmungen wurden mit nicht im Vacuum fractionirter, sondern nur durch Erhitzen auf 100° von Aether befreiter Substanz angestellt.

Der Körper entwickelte bei der Zersetzung durch kochende verdünnte Schwefelsäure (1 : 7) im Apparat[2]) zur Bestimmung des Stickstoffs in Diazoverbindungen nur Spuren von nicht durch Wasser absorbirbaren Gasen.

I. 0.1161 g gaben 0.1910 g Kohlensäure und 0.0811 g Wasser.
0.2109 g gaben bei 20° C. und 740 mm 33.4 ccm Stickstoff.
II. 0.1992 g gaben bei 22° C. und 718 mm 32.0 ccm Stickstoff.
*III. 0.2518 g gaben 0.4170 g Kohlensäure und 0.1613 g Wasser.
*IV. 0.2230 g gaben 0.1482 g Wasser.
0.2259 g gaben 0.3669 g Kohlensäure.
*V. 0.1086 g gaben 0.1819 g Kohlensäure und 0.0800 g Wasser.
*VI. 0.2177 g gaben 0.1468 g Wasser.
*VII. 0.2246 g gaben 0.1499 g Wasser.
*VIII. 0.1961 g gaben 0.1438 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_3$

C_6	72	45.0 pCt.
H_{12}	12	7.5 »
N_2	28	17.5 »
O_3	48	30.0 »
M	160	100.0 pCt.

Gefunden

	I.	II.	*III.	*IV.	*V.	*VI.	*VII.	*VIII.	
C_6	44.9	—	45.0	44.3	45.7	—	—	—	pCt.
H_{12}	7.7	—	7.1	7.4	8.2	7.5	7.4	8.1	»
N_2	17.6	17.2	—	—	—	—	—	—	»
O_3	29.8	—	—	—	—	—	—	—	»
M	100.0	—	—	—	—	—	—	—	»

[1]) Es wurde unter dem Einfluss von Nitrit auf schwefelsaures Aldehydammoniak Diazocarbinol erwartet. Daher wurde bei den ersten Versuchen Kupfervitriol als Entwässerungsmittel verwandt; zufälliger Weise das einzige, welches Nitrosoparaldimin nicht wesentlich angreift.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2], 38, 418.

Bestimmungen der Moleculargrösse.

Die Versuche wurden nach Hofmann's Methode ausgeführt und zwar *I., *II. mit nicht fractionirter Substanz im Anilindampf, III. mit fractionirter Substanz im Xyloldampf.

*I. p = 0.0560 g
V = 78 ccm
B (corr.) = 136.1 mm
t' = 180° C.

*II. p = 0.0554 g
V = 79 ccm
B (corr.) = 132.9 mm
t' = 180° C.

III. p = 0.0725 g
V = 72.2 ccm
B = 164 mm
t' = 140° C.

Ber. auf $C_6H_{12}N_2O_3$		Gefunden	
		D.	M.
D = 5.544	M = 160	*I. 4.749	*I. 137.7
		*II. 4.859	*II. 140.3
		III. 5.511	III. 159.1

Aus den Analysen und der Dampfdichte der durch Fractioniren im Vacuum gereinigten Substanz geht demnach mit Schärfe hervor, dass derselben die Formel $C_6H_{12}N_2O_3$ zukommt.

Nitrosoparaldimin, $C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ N . NO\end{matrix}$ ist eine citronengelbe, intensiv nach Campher riechende Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck gegen 170° unter starker Zersetzung siedet. Unter 121 mm Druck destillirt der Körper bei 127.5° noch unter partieller Zersetzung, unter auf 35 mm vermindertem Druck dagegen bei 95° C. nahezu unverändert über. Die zersetzten Antheile bilden braune, schmierige, in Wasser lösliche Producte, welche, mit Natronlauge übergossen, ammoniakalisches Gas entwickeln. Beim Stehen in verschlossenen Gefässen, schneller an der Luft, verändert sich der Körper allmählich unter Abscheidung eines rostbraunen Bodensatzes. Nitrosoparaldimin ist mit Wasserdämpfen sehr leicht unzersetzt flüchtig, in Wasser unlöslich, mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. mischbar. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe; die hierauf mit Wasser verdünnte Lösung erscheint nach Zusatz von Kalilauge tiefblau. Fehling's Lösung wird durch das Nitrosamin in der Kälte smaragdgrün gefärbt; durch Kochen tritt keine Veränderung dieser Färbung ein. Nitrosoparaldimin wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von salpetriger Säure entfärbt, indem die Verbindung unter Wasseraufnahme in Paraldehyd und

salpetrigsaures Ammoniak zerfällt. Durch Eisessig und Zinkstaub wird es zu Amidoparaldimin, $C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ N . NH_2\end{matrix}$ reducirt s. w. u.

Paraldiminchlorhydrat, $C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH . HCl\end{matrix}$.

Dieses Salz fällt nach der Gleichung

$$C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ N . NO\end{matrix} + HCl + H_2O$$

$$= C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH . HCl\end{matrix} + NOOH$$

in berechneter Menge aus, wenn man in eine nicht vollständig trockene ätherische Lösung von Nitrosoparaldimin Salzsäuregas einleitet. Die Ausscheidung ist sehr rasch beendet. Man filtrirt die weisse, krystallinische Masse ab, wäscht mit trockenem Aether gut aus und lässt im Vacuum über Aetzkali trocknen. In dem ätherischen Filtrat lässt sich die salpetrige Säure leicht nachweisen; schüttelt man dasselbe mit Natronlauge, verjagt den Aether und säuert an, so entweichen reichlich rothe Dämpfe. Das erhaltene Paraldiminchlorhydrat ist vollkommen rein.

I. 0.1422 g gaben mit Silbernitrat in verdünnter salpetersaurer Lösung versetzt 0.1221 g Chlorsilber.

0.1201 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.1906 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.

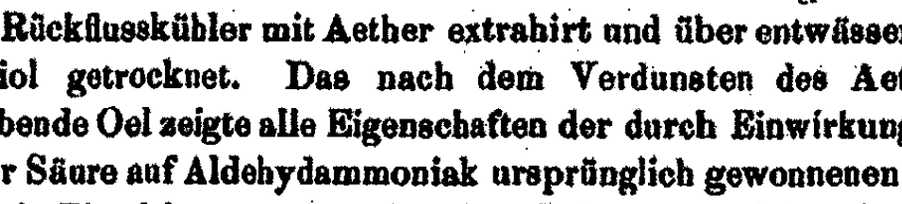
0.2272 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 6° C. und 735 mm 16.4 ccm Stickstoff.

II. 0.2612 g gaben mit Silbernitrat in verdünnter salpetersaurer Lösung versetzt 0.2198 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_6H_{13}NClO_2$		Gefunden I.	II.	
C_6	72	43.24	43.28	—	pCt.
H_{13}	13	7.80	8.09	—	«
N	14	8.41	8.50	—	«
Cl	35.5	21.32	21.24	21.22	«
O_2	32	19.23	18.89	—	«
	166.5	100.00	100.00	—	pCt.

Paraldiminchlorhydrat, $C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH . HCl,\end{matrix}$ krystallisirt in kleinen, anisotropen, farblosen Nadeln, welche sich im trockenen Raume unverändert aufbewahren lassen und durch Erhitzen unter Schwärzung sich zersetzen. An feuchter Luft verwandelt sich der Kör-

per, indem äusserlich scheinbar keine Veränderung eintritt, allmählich vollständig in Chlorammonium. Die Krystalle lösen sich nicht in Aether, Chloroform, Benzol, dagegen überaus leicht in Wasser und in absolutem Alkohol, wobei sofort Zerfall in Salmiak und Paraldehyd eintritt.



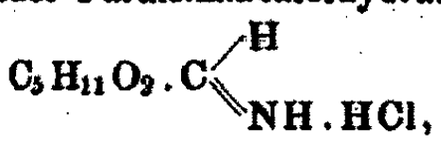
Versetzt man daher die alkoholische Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich der Stickstoff der Verbindung nach kurzer Zeit vollständig als Platinsalmiak aus.

0.1912 g Paraldiminchlorhydrat gaben in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid gefällt nach dem Glühen des abfiltrirten Platinsalmiaks 0.1066 g Platin.

	Ber. für $C_6H_{13}NO_2Cl$		Gefunden
N	14	8.41	8.00 pCt.

Noch leichter tritt dieser Zerfall in Paraldehyd und Ammoniak auf Zusatz von Säuren ein. Erwärmt man salzsaures Paraldimin mit concentrirter Natronlauge, so löst es sich mit gelber Farbe auf; beim Destilliren geht neben Ammoniak ein gelbliches Oel mit den Wasserdämpfen über, welches äusserst widerlich nach morschen Birnen riecht. Dasselbe ist in Aether leicht löslich, besitzt aldehydartige Eigenschaften und enthält keinen Stickstoff. Wir haben diesen Körper noch nicht weiter untersucht.

Trägt man Paraldiminchlorhydrat in eine wässrige Lösung von Natriumnitrit ein, so erfolgt alsbald Trübung in Folge der Ausscheidung des Nitrosamins. Letzteres wurde nach kurzem Digeriren der Lösung am Rückflusskühler mit Aether extrahirt und über entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel zeigte alle Eigenschaften der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aldehydammoniak ursprünglich gewonnenen Verbindung. Durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf das also dargestellte Nitrosamin wurde wieder Paraldiminchlorhydrat,



gebildet.

0.1029 g der letzteren Verbindung gab nach dem Fällen mit Silbernitrat in verdünnter salpetersaurer Lösung 0.0898 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_6H_{13}NO_2Cl$		Gefunden
Cl	35.5	21.32	21.58 pCt.

Zum Vergleich mit dem beschriebenen Chlorhydrat des Paraldimins haben wir salzsaures Aldehydammoniak herzustellen versucht, in der Hoffnung, aus diesem durch Nitrosiren eine bessere Ausbeute an Nitrosoparaldimin zu erhalten.

Aldehydammoniak löst sich bekanntlich leicht in Alkohol auf. Durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf diese Lösung wird indessen nur reines Chlorammonium ausgefällt. Kocht man dagegen feingepulvertes Aldehydammoniak einige Zeit am Rückflusskühler mit absolutem Aether und filtrirt das Gelöste in ätherische trockene Salzsäure hinein, so fällt ein weisses Salz aus, das sich bei Gegenwart von Spuren von Wasser schon schmierig an den Gefässwandungen absetzt und so hygroskopisch ist, dass man es kaum abfiltriren und unter den Exsiccator bringen kann. Dieses Salz ist im Gegensatz zu dem nicht hygroskopischen Paraldiminchlorhydrat in Alkohol unlöslich. Auf Zusatz von Wasser zerfällt es schnell in Chlorammonium und Aldehyd. Die Proben, welche wir analysiren konnten, waren stets schon durch Chlorammonium verunreinigt; nur soviel liessen die Bestimmungen erkennen, dass die Substanz auf ein Molekül Aldehydammoniak ein Molekül Salzsäure enthält.

Paraldimin, $C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH\end{matrix}$.

Die freie Base entsteht durch Zerlegung ihres Chlorhydrates mit Silberoxyd in trockener ätherischer Lösung.

10 g Paraldiminchlorhydrat und 7 g reines trockenes Silberoxyd werden in fein zerriebener Form in einer Flasche mit etwa 100 g absolutem Aether 3—4 Stunden geschüttelt. Die Abscheidung des Chlorsilbers tritt sehr schnell ein und ist in der angegebenen Zeit nahezu beendet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit trockenem Aether ausgewaschen, die Filtrate über Potasche 24 Stunden getrocknet und bei vermindertem Luftdruck fractionirt.

Der Rückstand ging bis zum letzten Tropfen unter 57 mm Druck bei 73° C., unter 140 mm Druck bei 88° C. über.

0.1365 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 19° C. und 740 mm 13.3 cbm Stickstoff.

0.2230 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.4473 g Kohlensäure und 0.2049 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$			Gefunden
C_6	72	54.95	54.70 pCt.
H_{13}	13	9.92	10.21 »
N	14	10.70	10.90 »
O_2	32	24.43	24.19 »
	131	100.00	100.00 »

Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann im Wasserdampf:

p 0.070 g; V 37 cbm; t' 100° C.; B 318 mm.

	Ber. für $C_6H_{13}NO_2$	Gefunden
D	4.530	4.451
M	131	128.48

Paraldimin bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von scharfem, an Paraldehyd erinnerndem Geruch, welche in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Es siedet gegen 140° auch bei gewöhnlichem Luftdruck nahezu unzersetzt, verwandelt sich aber beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren innerhalb weniger Wochen in eine feste, durchsichtige Masse. Bei Gegenwart von Wasser, in welchem die Verbindung wenig löslich ist, oder auch von Alkohol zerfällt die Base schnell unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Paraldehyd. Leitet man trockenes Salzsäuregas über das reine Product, so verwandelt sich das Oel unter starker Erhitzung in das oben beschriebene Paraldiminchlorhydrat, welch' letzteres mit Natriumnitritlösung das charakteristische, nach Campher riechende Nitrosamin lieferte.

Die durch Aufbewahren festgewordene, glasige Modification zeigte die Zusammensetzung der frisch destillirten, flüssigen Base.

0.2173 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 20° C. und 748 mm 21 cbm Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_{13}NO_2$		Gefunden
N	14	10.70	10.77 pCt.

Amidoparaldimin $C_5H_{11}O_2 . C\begin{cases} H \\ N . NH_2 \end{cases}$ (Paraldylhydrazin)

Entsteht durch Reduction von Nitrosoparaldimin mit Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung.

$$C_5H_{11}O_2 . C\begin{cases} H \\ N . NO \end{cases} + 2\,H_2 = C_5H_{11}O_2 . C\begin{cases} H \\ N . NH_2 \end{cases} + H_2O$$

8 g Nitrosoparaldimin wurden in 50 g Aether gelöst, 30 g Eisessig zugefügt und Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen. Unter lebhafter Erwärmung der Flüssigkeit tritt allmählich Entfärbung ein.

Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird unter guter Kühlung Natronlauge zugesetzt, die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von dem unangegriffenen Zinkstaub abgegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden über Baryumoxyd getrocknet, worauf nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum die Base als stark alkalisch reagirendes Oel zurückbleibt, welches mit Salzsäuredämpfen dichte Nebel bildet und einen intensiven, aminartigen Geruch besitzt.

Die so gewonnene Base ist auch bei starker Luftverdünnung nicht unzersetzt destillirbar und konnte nicht in reinem Zustande analysirt werden.

Amidoparaldiminchlorhydrat $C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagdown\!\!\diagup\\ N . NH_2 HCl\end{matrix}$.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base, so fällt das Chlorhydrat in weissen Krystallnadeln aus. Dieses Salz ist hygroskopischer als irgend eine Substanz, die uns jemals begegnet ist.

Es ist uns nur einmal gelungen, eine kleine Menge in Gestalt von nicht zerflossenen Krystallen unter die Vacuumglocke zu bringen. Wir mussten deshalb auf eine vollständige Analyse verzichten.

0.0954 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 7° C. und 757 mm 13.2 cbm Stickstoff.

Ber. für $C_5H_{11}O_2 . CHNNH_2 . HCl$			Gefunden
N_2	28	15.3	16.0 pCt.

Kocht man die so gewonnene Base oder ihr Chlorhydrat anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure, so spaltet dieselbe unter Ausgabe eines aldehydähnlichen Geruches Hydrazinsulfat ab. Die Reaction vollzieht sich sehr wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_5H_{11}O_2 . C\begin{matrix}H\\ \diagdown\!\!\diagup\\ N . NH_2\end{matrix} + H_2O = C_5H_{11}O_2C\begin{matrix}H\\ \diagdown\!\!\diagup\\ O\end{matrix} + N_2H_4 .$$

Die nach dem Kochen mit Schwefelsäure erkaltete Lösung wurde mit Benzaldehyd tropfenweise versetzt und geschüttelt, worauf sich die Flüssigkeit alsbald milchig trübte und die bekannten Flocken des Benzalazins ($(C_6H_5CH)_2N_2$ [1]) absetzte. Dieselben wurden abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, worauf sich hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 93° C. ausschieden.

0.1079 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 23° C. und 740 mm 13.2 cbm Stickstoff.

Ber. für $(C_6H_5CH)_2N_2$			Gefunden
N_2	28	13.46	13.53 pCt.

Der Rest des Benzalazins wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Geruches nach Bittermandelöl gekocht, worauf sich aus der farblosen Flüssigkeit Hydrazinsulfat in kleinen, blitzenden Kryställchen abschied. Schmelzpunkt 254° C.

0.2519 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 22° C. und 742 mm 43.8 cbm Stickstoff.

Ber. für $N_2H_4SO_4H_2$			Gefunden
N_2	28	21.54	21.40 pCt.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 39.

Darstellung von Hydrazin aus Nitrosoparaldimin.

Man kann aus Nitrosoparaldimin unmittelbar durch Reduction Hydrazin gewinnen, wenn man das gelbe Oel mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) einige Minuten unter Schütteln erwärmt, bis dasselbe verschwunden ist, hierauf schnell filtrit, das Filtrat noch einige Minuten heftig einkocht, mit Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd in der oben angegebenen Weise ausschüttelt. Das ausgeschiedene Benzalazin wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Ausbeute ist indessen auch hier schlecht, und zwar deshalb, weil die Reduction der Base meistens zu weit geht. Nach energischer Reduction sowohl durch Schwefelsäure, als durch Eisessig und Zinkstaub enthält die Flüssigkeit an Basis nur mehr Ammoniak; das Platindoppelsalz, welches wir schliesslich erhielten, war Platinsalmiak.

0.1575 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0688 g Platin.

	Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	197	43.85	44.68 pCt.

Aehnlichen Schwierigkeiten in Bezug auf die Erzielung einer vortheilhaften Ausbeute sind wir bei Versuchen, die Azogruppe in der Diazoessigsäure unmittelbar zu Hydrazin zu reduciren, seiner Zeit begegnet[1]).

---

110. Robert Otto und Adelbert Rössing: Weitere Beiträge zur Frage nach den Bildungsweisen der Sulfonketone.

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

(Eingegangen am 8. März.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Otto gezeigt, dass sich die Monohalogensubstitute von Ketonen leicht durch Einwirkung der Alkalisalze von Sulfinsäuren in Sulfonketone überführen lassen, und den chemischen Charakter dieser Verbindungen durch das Studium des Phenylsulfonacetons und der entsprechenden Paratolylverbindung im wesentlichen festgestellt.

Wenn man das Monobromsubstitut des aus benzolsulfinsaurem Natrium und dem Monochlorsubstitute des Dimethylketons gemäss der Gleichung:

$$CH_2Cl.CO.CH_3 + C_6H_5SO_2Na = NaCl + CH_2SO_2C_6H_5.CO.CH_3$$

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 39.

entstehenden Monophenylsulfonacetons mit benzolsulfinsaurem Natrium behandelt, so bildet sich neben Chlornatrium das symmetrische Diphenylsulfonaceton:

$$CH_2 . SO_2 C_6 H_5 . CO . CH_2 . SO_2 C_6 H_5,$$

welches sich unzweifelhaft auch aus dem symmetrischen Dichloraceton durch Behandlung mit benzolsulfinsaurem Natrium wird erzeugen lassen.

In das Molekül des Methylphenylsulfons mittelst Acetylchlorid die Gruppe $CH_3 . CO$ einzuführen und so gemäss der Gleichung:

$$CH_3 . SO_2 . C_6 H_5 + CH_3 . COCl = HCl + CH_3 . CO . CH_2 . SO_2 C_6 H_5$$

ein Sulfonketon zu erhalten, gelang nicht. Weder bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, noch beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 150° unter Zusatz von Chlorzink traten die Verbindungen in Reaction [1]).

Ueber weitere Versuche der Synthese von Sulfonketonen soll nun in Folgendem kurz berichtet werden.

Ebenso wenig wie die Synthese des Phenylsulfonacetons aus Methylphenylsulfon und Acetylchlorid glückte, liess sich das Sulfonketon aus Benzolsulfonchlorid und Aceton nach Gleichung:

$$C_6 H_5 SO_2 Cl + CH_3 . CO . CH_3 = HCl + C_6 H_5 SO_2 . CH_2 . CO . CH_3$$

mittelst Aluminiumchlorid erzeugen. In der im Wasserbade erwärmten Lösung des Säurechlorids in Aceton verhielt sich das Metallchlorid völlig indifferent, es fand auch nicht die geringste Abspaltung von Salzsäure statt.

Es wurde nun weiter versucht, ob sich nicht Benzolsulfonsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid mit Aceton unter Abspaltung von Wasser zu Phenylsulfonaceton gemäss der Gleichung:

$$C_6 H_5 SO_2 . OH + CH_3 . CO . CH_3 = H_2 O + C_6 H_5 SO_2 CH_2 . CO . CH_3$$

vereinigen liesse, ähnlich wie bekanntlich die Sulfonsäure mit Kohlenwasserstoffen z. B. Benzol zu Diphenylsulfon (Sulfobenzid) zusammentritt, wenn beide bei Gegenwart des wasserentziehenden Agens unter Druck auf eine hinreichende Temperatur erhitzt werden:

$$C_6 H_5 SO_2 . OH + C_6 H_6 = H_2 O + C_6 H_5 . SO_2 . C_6 H_5$$ [2])

Wasserfreie Benzolsulfonsäure wurde unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid 24 Stunden im geschlossenen Rohre mit einem Ueber-

---

[1]) Vergl. R. Otto und W. Otto: Beiträge zur Kenntnis der Sulfonketone: Journ. für prakt. Chem. 36, 401; diese Berichte XXI, Ref. 101; Vorläufige Mittheilung: ebendaselbst XIX, 1641.

[2]) Michael und Adair, diese Berichte X, 583: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone.

schuss von Aceton auf 180° erhitzt. Das Wasserunlösliche des Reactionsproductes war eine dunkelgrüne dickliche Masse, der durch siedendes Wasser kaum etwas entzogen wurde. Phenylsulfonaceton konnte deshalb in demselben nicht enthalten sein.

Bekanntlich lässt sich das Natrium des Natracetessigesters gegen Säureradicale durch Behandlung mit den Halogenverbindungen derselben austauschen. Wenn nun der dem Natracetessigester vergleichbare Phenylsulfonnatracetsäureester bei Behandlung mit Chloracetyl nach Gleichung:

$$C_6H_5SO_2 . CHNa . COOC_2H_5 + CH_3 . COCl = \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ CH_3 . CO \end{matrix} > CH . COOC_2H_5 + NaCl$$

in die entsprechende Acetylverbindung sich verwandeln liess, so war es nicht ausgeschlossen, dass, ähnlich wie Phenylsulfonessigester auf dem Wege der Verseifung und demnächst der Sulfonspaltung in Methylphenylsulfon übergeführt wird:

I. $C_6H_5SO_2 . CH_2 . COOC_2H_5 + H_2O = C_6H_5SO_2 . CH_2 . COOH + C_2H_6O$,

II. $C_6H_5SO_2 . CH_2 . COOH = C_6H_5SO_2 . CH_3 + CO_2$,

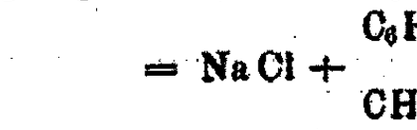
sich der Acetylphenylsulfonessigester in acetylirtes Methylphenylsulfon, d. i. Phenylsulfonaceton würde überführen lassen:

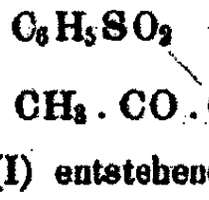
$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ CH_3 . CO \end{matrix} > CH . COOH = C_6H_5SO_2 . CH_2 . CO . CH_3 + CO_2.$$

Um diese Voraussetzungen zu prüfen, wurden 5.5 g der trocknen Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid, welches vorher durch Verweilen über derselben Natriumverbindung und darauf folgende Destillation möglichst von Salzsäure befreit worden war, im geschlossenen Rohre 4 Stunden auf 105° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Nachdem von dem Inhalte derselben das Acetylchlorid abdestillirt war, wurde mit Alkohol behandelt. Unter Zurücklassung von reichlichen Mengen Chlornatrium nahm dieser wesentlich nur, nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 113° schmelzende Phenylsulfonacetsäure auf, welche bei Behandlung mit Kali leicht in Kohlendioxyd und bei 88—89° schmelzendes Methylphenylsulfon gespalten werden konnte.

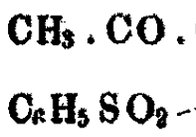
Ebenso wenig gelang es, in das Molekül des Phenylsulfonnatracetsäureesters durch Einwirkung von Chloraceton an Stelle des Natriums Acetonyl: $CH_3 . CO . CH_2$ (I) oder in das Molekül des gechlorten

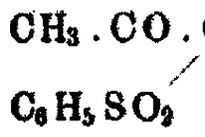
Acetessigesters durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium statt des Halogens das Radical $C_6H_5SO_2$ einzuführen:

I. $C_6H_5SO_2 . CHNa . COOC_2H_5 + CH_3 . CO . CH_2Cl$
$= NaCl +$  $CH . CO_2C_2H_5,$

II. $CH_3 . CO . CHCl . COOC_2H_5 + C_6H_5SO_2Na$
$= NaCl +$  $CH_3 . CO . CH . CO_2C_2H_5,$

um so aus dem in dem einen Falle (I) entstehenden Acetonylphenylsulfonacetsäureester phenylsulfonirtes Aethylmethylketon oder aus dem nach Gleichung II zu erwartenden Phenylsulfonacetessigsäureester durch Verseifung und Sulfonspaltung Phenylsulfondimethylketon zu erhalten:

I.  $CH . COOH = CO_2$
$+ C_6H_5SO_2 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3.$

II. 
$= CO_2 + CH_3 . CO . CH_2 . C_6H_5SO_2.$

Aequivalente Mengen der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters und Chloracetons wurden in Alkohol am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Die anfangs farblose Flüssigkeit nahm bald eine rothbraune Färbung an, wurde dann dunkler und dunkler, verlor ihre alkalische Reaction und schied reichlich Chlornatrium ab, indem sie schliesslich ihren stechenden Geruch nach Chloraceton völlig verlor. Wasser fällte nunmehr aus ihr eine braunschwarze dickliche Masse, in der sich nach einiger Zeit Krystalle bildeten, welche nach ihrer Trennung von den theerartigen Beimengungen durch Liegenlassen auf einer porösen Platte und nachdem sie mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt waren, gleich dem Methylphenylsulfon in grossen, stark glasglänzenden, vollkommen durchsichtigen, rhomboëderähnlichen Gebilden erschienen, und auch den Schmelzpunkt, 88—89°, wie die sonstigen Eigenschaften des Methylphenylsulfons zeigten.

	Gefunden	Berechnet
C	53.8	53.9 pCt.
H	5.4	5.1 »

Den Versuch der Darstellung von Phenylsulfonacetessigsäureester aus Chloracetessigester und benzolsulfinsaurem Natrium anlangend,

so wurden je 10 g der Verbindungen in Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis sich, nach etwa 8 Stunden, kein Chlornatrium mehr abschied. Die stark sauer reagirende Flüssigkeit wurde nun mit Natriumcarbonat neutralisirt, vom Alkohol befreit und mit Wasser vermischt. Dabei schied sich ein Oel (Ö) ab, welches in Aether aufgenommen, hieraus in grossen, bei 41—42° schmelzenden Prismen krystallisirte, die sich als identisch mit Phenylsulfonacetsäureäther auswiesen. Durch Verseifung wurde daraus die bei 111—113° schmelzende Phenylsulfonacetsäure erhalten, welche ihrerseits leicht auf dem Wege der Sulfonspaltung in bei 88° schmelzendes Methylphenylsulfon übergeführt werden konnte.

Die vom Oel abgegangene wässrige Lösung enthielt ausser Chlornatrium und sehr geringen Mengen von sulfinsaurem Natrium, wie auch sulfonsauren Salzes, reichlich essigsaures Natrium.

Hiernach war die Reaction im Sinne der Gleichung

$$CH_3CO.CHCl.COOC_2H_5 + C_6H_5SO_2Na + H_2O = C_6H_5SO_2.CH_2.COOC_2H_5 + CH_3COOH + NaCl$$

verlaufen, wobei wohl anzunehmen ist, dass sich als intermediäres Product Phenylsulfonacetessigsäureester bildete.

Ein anderer Weg, um zu Ketosulfonen zu gelangen, dürfte in der Einführung von Mercaptanresten: RS an Stelle von Wasserstoff in das Molekül der Acetone und der Oxydation dieser Reste zu RSO_2 erblickt werden. So konnte z. B. aus dem Chloraceton mittelst Natriumphenylmercaptid nach Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2Cl + C_6H_5SNa = NaCl + CH_3.CO.CH_2\}S\{C_6H_5$$

Acetonylthiophenyläther und aus diesem entsprechend der Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.S.C_6H_5 + O_2 = CH_3.CO.CH_2.SO_2C_6H_5$$

Phenylsulfonaceton entstehen.

Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung ergeben.

Chloraceton und Natriumphenylmercaptid wirken in alkoholischer Flüssigkeit bei Wasserbadwärme leicht aufeinander ein. Das aus äquivalenten Mengen der Verbindungen durch mehrstündiges Erwärmen in Alkohol erhaltene, vom Alkohol und dem gleichzeitig entstandenen Chlornatrium getrennte ölige Product wurde mit einer dreiprocentigen wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat nach Zusatz von etwas Benzol und unter jeweiligem Zufügen einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure in der Kälte unter häufigem Umschütteln so lange versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd roth blieb [1]). Dann wurde der Ueberschuss des Permanganates mittelst Alkohol entfernt und

[1]) Nach Baumann's Vorgange, Ann. Chem. Pharm. 258, 135.

ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung blieb beim Verdunsten des Aethers ein dickes Oel, welches nach einiger Zeit zum grössten Theile krystallinisch erstarrte. Die von den flüssigen Antheilen getrennten Krystalle schmolzen nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol, übereinstimmend mit dem Phenylsulfonaceton, bei 56—57°, gaben wie dieses eine bei 129° schmelzende Phenylhydrazinverbindung und ein bei 90° schmelzendes Monobromsubstitut. Die vom Manganhyperoxydhydrat, dem durch Alkohol noch Reste des Sulfonketons entzogen werden konnten, abgehende wässerige saure Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten nach vorhergehender Neutralisation mit Kaliumcarbonat ein Salzgemisch, worin neben Kaliumsulfat wesentliche Mengen von Kaliumacetat und benzolsulfonsaurem Kalium enthalten waren. Die Entstehung dieser Verbindungen erklärt sich aus der schon von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit W. Otto [1]) nachgewiesenen leichten Oxydirbarkeit des Phenylsulfonacetons durch Kaliumpermanganat zu Benzolsulfonsäure und Essigsäure. Dieser gegenüber kann es auch nicht auffallend erscheinen, dass die Ausbeute an Sulfonketon hinter der sonst zu erwartenden weit zurückblieb.

Durch einen weiteren Versuch wurde die Frage zu entscheiden versucht, ob sich der muthmaasslich aus Thiophenolnatrium und Chloracetessigester leicht zu erhaltende Thiophenylacetessigester:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO \\ C_6H_5S \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!COOC_2H_5$$

durch Oxydation, Verseifung und Sulfonspaltung in Phenylsulfonaceton verwandeln liesse.

Zu dem Zwecke wurde der aus äquivalenten Mengen von Natriumphenylmercaptid und Chloracetessigester durch Erhitzen in alkoholischer Lösung während einiger Stunden erhaltene Thiophenylacetessigester, ein gelbliches Oel, wie oben genauer angegeben worden ist, mit Kaliumpermanganat behandelt. Es zeigte sich, dass dabei keine einfache Oxydation der Verbindung stattfand, dieselbe vielmehr unter Austritt von Kohlendioxyd sofort in Essigsäure und Phenyldisulfid übergeführt wurde. Dieses war in den unlöslichen Antheilen des Reactionsproductes (U) neben dem Manganhyperoxydhydrat enthalten und liess sich demselben leicht durch Alkohol entziehen, während die Essigsäure, welche in der von U getrennten wässrigen Flüssigkeit enthalten war, nach Neutralisation dieser mit Kaliumcarbonat beim Eindunsten als Kaliumsalz zurückblieb; dieses liess sich von dem gleichzeitig vorhandenen alkoholunlöslichen Sulfat unschwer durch Alkohol trennen. Benzolsulfonsaures Kalium war in dem Salzrückstande nicht nachzuweisen.

[1]) a. a. O.

Bei Einwirkung von Natriumphenylmercaptid (2 Moleküle) auf Dichloracetessigester (1 Molekül) in Alkohol wurde ausser Phenyldisulfid, dessen Menge ziemlich genau der Menge des angewandten Mercaptides entsprach, ein in Wasser unlösliches, öliges Product erhalten. Ob dieses etwa aus dem Diacetylfumarsäureester, der sich gemäss der Gleichung:

$$2\,(CH_3 . CO{-}CCl_2 . COOC_2H_5) + 4\,C_6H_5SNa = 4\,NaCl + \begin{matrix} CH_3 . CO . C . COOC_2H_5 \\ \| \\ CH_3 . CO . C . COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,(C_6H_5)_2S_2$$

gebildet haben könnte, besteht, beabsichtigen wir durch weitere Versuche zu entscheiden.

Endlich haben wir noch versucht, ausgehend von dem Dichlorhydrin, $CH_2Cl . CHOH . CH_2Cl$, das symmetrische Diphenylsulfonketon darzustellen, indem wir das Dichlorhydrin durch Behandlung mit einer äquivalenten Menge von Natriumphenylmercaptid in alkoholischer Lösung in das entsprechende Thiophenylsubstitut, $CH_2SC_6H_5 . CHOH . CH_2SC_6H_5$, verwandelten und dieses der Einwirkung einer 3 procentigen Lösung von Kaliumpermanganat in oben angegebener Weise unterwarfen. Es ergab sich jedoch, dass die Oxydation des Dithiophenylsubstitutes, eines öligen, schwach gelb gefärbten Körpers, unter den angedeuteten Bedingungungen sich nur auf die Gruppen $CH_2SC_6H_5$ erstreckte, nicht auch auf die Gruppe CHOH, so dass als Oxydationsproduct eine Verbindung entstand, die als ein symmetrisches Diphenylsulfonsubstitut des Isopropylalkohols angesprochen werden kann. Diese Verbindung von der Formel $CH_2SO_2C_6H_5 . CHOH . CH_2SO_2C_6H_5$ bildete ein in Wasser unlösliches, leicht in Aether und Alkohol lösliches, kaum gelbliches, dickflüssiges Oel, welches durch Erhitzen mit Chlorbenzoyl leicht in einen Ester sich verwandeln liess, der aus siedendem Alkohol, worin er sich reichlich auflöste, in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 149—150° lag.

0.271 g dieses Esters gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0.2862 g Baryumsulfat = 14.5 pCt. Schwefel.

Die Formel $CH_2 . SO_2C_6H_5 . CHO . C_7H_5O . CH_2 . SO_2C_6H_5$ verlangt 14.8 pCt. Schwefel.

Von dem Versuche der Oxydation des Diphenylsulfonisopropylalkohols zu dem gesuchten Ketone im Sinne der Gleichung:

$$CH_2SO_2C_6H_5 . CHOH . CH_2SO_2C_6H_5 + O = H_2O + CH_2SO_2C_6H_5 . CO . CH_2SO_2C_6H_5$$

konnte Abstand genommen werden in Anbetracht dessen, dass dazu Oxydantien erforderlich gewesen wären, die das etwa gebildete Sulfonketon wohl sofort weiter oxydirt haben würden.

Es wurde oben erwähnt, dass das Monophenylsulfonaceton leicht schon durch schwache Oxydantien in Essigsäure und Benzolsulfonsäure verwandelt wird, und ebenso wurde für das Diphenylsulfonaceton nachgewiesen, dass auf eine Lösung desselben in Eisessig [1]) Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort oxydirend einwirkt.

---

111. Robert Otto und Julius Tröger: Ueber die Producte der Einwirkung von Propionitril auf Chloride von Fettsäuren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nebst Notizen über das Cyanurtriäthyl.

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

(Eingegangen am 12. März.)

I. Dipropionamid aus den Producten der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Propionitril und Propionylchlorid bezw. Acetylchlorid.

In einer »Vorläufigen Mittheilung« haben wir vor einiger Zeit angegeben [2]), dass sich bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Nitrilen und Chloranhydriden von Fettsäuren, gemäss der Gleichung:

$$C_nH_{2n+1}.CN + C_nH_{2n-1}O.Cl = HCl + C_nH_{2n}.C_nH_{2n-1}O.CN$$

Nitrile von Ketonsäuren bilden sollten.

Diese Angabe stützte sich auf folgende Beobachtungen:

Als die durch Eintragen von Aluminiumchlorid in ein im Wasserbade am Rückflusskühler sich befindendes Gemisch von etwa gleichen Theilen Propionitril und Propionylchlorid unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure erhaltene dickliche, dunkelbraune Masse in einer flachen Schale einige Zeit gestanden hatte, um das etwa noch vorhandene Nitril und Säurechlorid zu verflüchtigen bezw. langsam zu zersetzen, schied Wasser aus der Masse Krystalle ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser kleine seidenglänzende Nadeln bildeten, deren Schmelzpunkt bei 152—153° lag. Diese Verbindung wurde auf Grund ihrer Entstehung und elementaren Zusammensetzung, sowie namentlich nach ihrem Verhalten gegen ein Gemisch gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser, wodurch sie leicht und

---

[1]) In diesem löst sich das Sulfonketon reichlich auf; in Wasser ist es völlig unlöslich, in Benzol kaum etwas löslich.

[2]) Diese Berichte XXII, 1455.

glatt unter gleichzeitiger Bildung von Ammonsulfat in Propionsäure übergeführt werden konnte, als das Amid der Propionylpropionsäure, wahrscheinlich der α-Propionylpropionsäure, angesprochen und angenommen, dass sie nicht von vornherein in dem Reactionsproducte existire, vielmehr das Product der Einwirkung des Wassers auf das in diesem enthaltene, primär entstehende Propionylpropionitril sei.

Als wir nun im weiteren Verfolg der angenommenen Reaction Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Acetylchlorid und Propionitril unter gleichen Bedingungen wie bei den eben recapitulirten Versuchen einwirken liessen und das Reactionsproduct auch in derselben Weise verarbeiteten, erhielten wir eine Verbindung, die sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften völlig identisch zeigte mit der von uns aus Propionylchlorid und Propionitril dargestellten und als Propionylpropionsäureamid angesprochenen Verbindung.

	Berechnet	Gefunden				
	für Dipropionamid	in Präparaten verschiedener Darstellung				
C	55.8	56.3	56.2	56.2	55.3	pCt.
H	8.5	8.6	8.5	9.3	8.3	»
N	10.9	—	11.0	—	10.9	»

Die Unmöglichkeit, die Entstehung einer solchen Verbindung unter den obwaltenden Verhältnissen in analoger Weise wie die Bildung derselben aus Propionylchlorid und Propionitril zu erklären, führte zunächst zu dem Verdachte, dass unser Propionylpropionsäureamid nicht das sei, wofür wir es hielten, und schliesslich zu der Erkenntniss, dass in demselben nichts Anderes, als das elementar gleich zusammengesetzte secundäre Propionamid vorliegt:

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CO.CH_2.CH_3 \\ CONH_2 \end{matrix} = C_6H_{11}NO_2$$

Amid der Propionylpropionsäure

$$\left.\begin{matrix} CH_3.CH_2.CO \\ CH_3.CH_2.CO \\ H \end{matrix}\right\} N = C_6H_{11}NO_2$$

Secundäres Amid der Propionsäure.

Diese Annahme wird nun dadurch bewiesen, dass das Dipropionamid, welches wir nach verschiedenen, unzweifelhaft zu secundären Säureamiden führenden Methoden darstellten, in nichts abweicht von dem aus Propionitril und Propionylchlorid, wie auch Acetylchlorid, bei den oben angegebenen Versuchen erhaltenen vermeintlichen Amid der Propionylpropionsäure.

1. Geschmolzenes Propionsäureamid (Schmp. 75—76°) wurde in einem Strome trocknen Chlorwasserstoffs erhitzt, dem Reactionsproducte das nach Gleichung:

$$2C_3H_5O.NH_2 + HCl = (C_3H_5O)_2NH + NH_4Cl$$

entstandene secundäre Amid durch Chloroform entzogen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

2. Propionitril und Propionsäure wurden in äquimolecularen Mengen im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 200° erhitzt. Nach Gleichung:

$$C_2H_5.CN + C_2H_5.COOH = \begin{matrix} C_2H_5.CO \\ C_2H_5.CO \end{matrix}\Big\rangle NH$$

waren beide Körper zu secundärem Amid zusammengetreten, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnte.

3. Eine Lösung von Propionsäureamid in Propionylchlorid wurde mit Aluminiumchlorid behandelt. Beim Vermischen des erhaltenen Breies mit Wasser fand keine Abscheidung von Dipropionamid statt, doch liess sich der wässerigen Lösung durch Aether eine geringe Menge einer Verbindung entziehen, welche alle Eigenschaften des nach 1 und 2 erhaltenen unzweifelhaften secundären Amids besass.

4. Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile von Propionitril und Propionsäurechlorid wurde, um die Frage zu entscheiden, ob beide Körper etwa nach Gleichung:

$$C_2H_5.CN + C_3H_5O.Cl = HCl + C_2H_4.C_3H_5O.CN,$$

also unter Bildung von Propionylpropionitril auf einander einzuwirken vermögen, in geschlossener Röhre einige Stunden auf beiläufig 200° erhitzt. Bei der Destillation der unter Abspaltung von Salzsäure entstandenen bräunlichen Flüssigkeit ging der grössere Theil unter 200° über. Dieser bestand aus unverändertem Propionitril und Propionylchlorid. Der Rest destillirte bis etwa 225°. Er erstarrte sofort in der Vorlage und zeigte die Eigenschaften des secundären Amides der Propionsäure. Der unter 200° übergegangene Theil hatte nach wochenlangem Stehen in einem nicht völlig schliessenden Gefässe grosse, bei 153° schmelzende Krystalle (K) abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist den Habitus und auch die sonstigen Eigenschaften des unzweifelhaften Dipropionamids zeigten.

Die von den Krystallen K abgegangene und auch mit etwas Wasser vermischte Flüssigkeit schied auffallender Weise beim Stehen neue Mengen derselben Verbindung ab.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Dipropionamid bildet Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 153 — 154° liegt. Selbst sehr geringe Mengen von Verunreinigungen drücken denselben nicht selten um 5 Grad herab. Die Verbindung, welche leicht sublimirbar ist und sich ohne Zersetzung etwa zwischen 210 — 220° destilliren

lässt, löst sich wenig in kaltem, weit leichter in siedendem Wasser, noch leichter in Weingeist. Auch in Aether und Benzol ist sie löslich, in Petroleumäther dagegen, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge. Concentrirte Kalilauge wirkt auf das Amid leicht unter Bildung von Ammoniak und propionsaurem Salz ein, noch leichter scheint mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure die Verbindung in Ammoniak und die Fettsäure zu spalten. Sie tritt in zwei äusserlich ganz verschiedenen Formen auf, gewöhnlich, aus Wasser oder Alkohol, in nicht selten 1—2 cm langen fast atlasglänzenden Nadeln (II) oder — aus dem Gemisch von Propionitril und Propionylchlorid (siehe oben unter 4) — in dicken tafelförmigen Gebilden (I). Ueber deren krystallographische Eigenschaften theilte uns Hr. Prof. Kloos auf Grund bezüglicher von ihm gütigst gemachten Beobachtungen Nachstehendes mit.

Dipropionamid.

I. Rectanguläre Tafeln bis zu 5 mm Kantenlänge von schwach gelblicher Farbe, das Hauptflächenpaar nach den längeren Kanten gestreift und einen wenig lebhaften Perlmutterglanz zeigend; die Randflächen sind matt und gekrümmt. Es ist eine ganz vorzügliche Spaltbarkeit nach dem vorherrschenden Flächenpaar vorhanden, die Spaltblättchen sind spröde und unelastisch.

Im polarisirten Lichte geht die Auslöschung den Kanten der Tafelflächen parallel, die Spaltflächen im Konoskop untersucht, zeigen kein Axenbild. Eine Anfertigung von Platten senkrecht zu den Tafelflächen misslang wegen der Dünne der Tafeln und der ausgeprägten Spaltbarkeit des weichen Materials, welche ein Aufblättern herbeiführt.

Eine Entscheidung zwischen dem rhombischen und monosymmetrischen System war in Folge dessen unthunlich. Andere Krystallsysteme sind jedoch ausgeschlossen.

II. Stark seidenglänzende farblose, spiessige Gebilde, aus Aggregaten glatter Nadeln bestehend, die sich vollständig zerfasern und dann eine weitgehende Quergliederung nach glatten Ablösungsflächen aufweisen. Die Nadeln zeigen orientirte Auslöschung, und vereinzelt lässt sich an den breiteren Gebilden in dem zu einem Konoskop umgewandelten Mikroskop ein Axenbild hervorrufen. Die optische Axenebene liegt dann senkrecht zur Ausdehnung der Nadeln und der Axenwinkel ist klein.

Weitere Untersuchungen zur Ermittelung des Krystallsystems dürften sich kaum ausführen lassen und muss es dahingestellt bleiben, ob die gänzlich abweichende Ausbildungsweise dieses auf verschiedenem Wege erhaltenen Körpers in einer Heteromorphie begründet ist oder auf eine Modification der nämlichen Krystallgestalt zurückgeführt werden kann. —

Bevor wir uns zu der Frage nach der Bildung des secundären Amids der Propionsäure bei den im Eingange beregten Versuchen aus Propionitril und Säurechloriden wenden, möge noch darauf besonders aufmerksam gemacht werden, dass gegen die Annahme der Identität des fraglichen Productes mit dem Amide der α-Propionylpropionsäure auch die Nichtübereinstimmung seiner Eigenschaften mit dem festen Producte spricht, welches von A. Israel[1]) aus dem α-Propiopropionsäureäther[2]) durch Behandlung mit Ammoniak neben einem flüssigen dargestellt ist. Jenes hat annähernd die Zusammensetzung eines Amides der Propiopropionsäure und wird als eine in Wasser leicht lösliche, weisse, sehr hygroskopische Substanz vom Schmelzpunkt 75° beschrieben.

Was nun die Entstehung des secundären Amids der Propionsäure bei den bezeichneten Versuchen anbelangt, so ist es selbstverständlich ausgeschlossen, dass dasselbe in dem Producte der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Propionitril und Propionylchlorid wie auch Acetylchlorid präexistirt, vielmehr kann es sich erst beim Verweilen des Productes an der feuchten Luft und der darauf folgenden Behandlung mit Wasser bilden[3]). Da man wohl annehmen darf, dass unter solchen Umständen ein gewisser Theil des Nitrils in Propionamid verwandelt wird, und da dieses durch Salzsäure leicht in secundäres Amid übergeht (siehe unter 1), so erscheint es ganz ungezwungen, weiter anzunehmen, dass durch die reichlich in der dickteigigen Masse enthaltene und zudem aus dem Säurechloride bei der Umwandlung in Säure sich fortwährend bildende Salzsäure das primäre Amid in secundäres Amid, neben Chlorammonium, übergeführt wird.

Dass das Säurechlorid sich nicht unmittelbar an dieser Bildung des Dipropionamids betheiligt, bezw. zu betheiligen braucht[4]), dafür spricht ganz entschieden der Umstand, dass aus der durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Propionitril und Acetylchlorid, also bei Ausschluss von Propionylchlorid, sich ergebenden

---

[1]) Ueber den Propiopropionsäureäthyläther. Ann. Chem. Pharm. 231, 197.

[2]) Später von A. Hanzsch und O. Wohlbrück (diese Berichte XX, 1320) als unzweifelhafte α-Verbindung nachgewiesen.

[3]) Es mag bemerkt werden, dass die Menge des so entstehenden Amids im Verhältniss zu den angewandten Mengen von Nitril und Säurechlorid eine sehr geringe ist. So wurden z. B. aus 30 g Propionylchlorid und 40 g Propionitril kaum mehr als 4 g Amid erhalten.

[4]) Säurechlorid und Säureamid könnten sich zu Salzsäure und secundärem Amid umsetzen (siehe unter 3). Bei den Versuchen mit Propionitril und Propionsäurechlorid konnte übrigens ein wenn auch nur geringer Theil des secundären Amids auf diese Weise sich bilden.

Masse ebenfalls unzweifelhaft Dipropionamid erhalten wurde [1]). Kaum wahrscheinlich scheint die Bildung des secundären Amids aus Nitril und der daraus bei Aufnahme von Wasser entstehenden Säure zu sein, weil diese Verbindungen erst bei hoher Temperatur und unter Druck sich zu jenem Amide zu vereinigen scheinen (siehe unter 2).

Was dann ferner die Entstehung des secundären Amids beim Erhitzen von Propionitril und Propionsäurechlorid anbelangt, (siehe unter 4), so muss angenommen werden, dass das angewandte Chlorid etwas Säure (Propionsäure) enthielt, und dass diese sich mit dem Nitril zu secundärem Amid vereinigte. Beim Stehen der von dem so unmittelbar entstandenen secundären Amide abdestillirten Flüssigkeit (dem Gemenge des unveränderten Nitrils und Chlorids) in einem nicht völlig schliessenden Gefässe konnte eine gewisse Menge Nitril in Amid übergehen und daraus durch Einwirkung des unverändert gebliebenen Säurechlorides eine neue Menge secundären Amids (K) wohl erzeugt werden [2]).

Am auffallendsten erscheint schliesslich die Bildung des secundären Amids bei dem in Rede stehenden Versuche in der von den Krystallen K abgegangenen und mit Wasser vermischten Flüssigkeit, worin begreiflich unverändertes Chlorid nicht mehr enthalten sein konnte; hier bleibt bei Lage der vorliegenden Erfahrungen hinsichtlich der Entstehung der secundären Amide nur die Annahme übrig, dass die Verbindung nach einer der oben unter 1 und 2 erörterten Reactionen sich bildete [3]).

---

[1]) Man sollte hiernach annehmen, dass die durch Behandlung von Propionitril allein mit Aluminiumchlorid entstehende Masse nach dem Stehen an der Luft bei der darauf folgenden Behandlung mit Wasser Dipropionamid gebe. Dieses ist aber, soweit unsere Erfahrungen reichen, auffallender Weise nicht der Fall. Aluminiumchlorid löst sich allerdings unter bedeutender Wärmeentwicklung und auch Salzsäureabspaltung in dem Nitril auf; aus der so entstehenden sehr hygroskopischen Masse (wahrscheinlich eine Verbindung des Nitrils mit dem Metallchloride enthaltend) regenerirt aber Wasser nach längerem Verweilen an der Luft nur das Nitril, indem eine Lösung von Aluminiumchlorid entsteht.

[2]) Die Bildung aus Amid und Salzsäure, welche ja in reichlicher Menge in der Flüssigkeit unter den obwaltenden Bedingungen entsteht, ist deshalb ausgeschlossen, weil Chlorammonium in dem sich abscheidenden Producte nicht enthalten war (siehe unter 1).

[3]) Entsprechend der oben beregten auffallenden Bildung des secundären Amids in dem wässrigen Filtrate von K haben wir mehrfach beobachtet, dass das Filtrat von den Krystallen, die sich nach Verweilen der durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Gemenge von Säurechlorid und Nitril erhaltenen Masse an der Luft auf Wasserzusatz ausschieden, beim Stehen weitere Mengen von secundärem Amide fallen liess.

Es blieb nun noch die Frage zu entscheiden, ob nicht doch in dem Producte der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Gemenge von Propionitril und Propionylchlorid das Nitril enthalten sei, welches nach unserer früheren Ansicht die Muttersubstanz der fälschlich für Propionylproprionamid gehaltenen Verbindung sein sollte. Dieses Nitril ist vor einiger Zeit von E. v. Meyer durch Einwirkung von Salzsäure in der Kälte auf sogenanntes dimoleculares Cyanäthyl ($C_6H_{10}N_2$) in Gestalt eines eigenthümlich ätherisch süsslich riechenden, nicht ohne Zersetzung zwischen 185—191° destillirenden Oeles erhalten und als α-Propionylcyanäthyl: $\begin{matrix} C_2H_5.CO \\ | \\ CH_3.CH.CN, \end{matrix}$ beschrieben worden [1]).

Um die beregte Frage zu entscheiden, wurde das ölige Product (Ö), welches sich auf Zusatz von Wasser zu der bei Einwirkung von Aluminumchlorid auf das Gemisch von Propionitril erhaltenen Masse (M), ohne dass dieselbe zuvor in einer Schale der Luft ausgesetzt war, über der wässrigen Flüssigkeit ausschied, mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre einige Zeit auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war ein sehr geringer Druck, von Kohlensäure herrührend, vorhanden, und in dem zwischen 85—110° siedenden geringen Antheile des öligen Reactionsproductes konnte Diäthylketon nicht nachgewiesen werden. Hätte das in Rede stehende Oel (Ö) α-Propionylcyanäthyl (Nitril der α-Propionylpropionsäure) in einer irgend beachtenswerthen Menge enthalten, so hätten sich nach der Behandlung desselben mit Salzsäure, den Beobachtungen von E. v. Meyer zu Folge, Kohlensäure und Diäthylketon (Sdp. 101°) als wesentliche Zusetzungsproducte des Nitrils nachweisen lassen müssen.

Die vom Oel abgegangene wässrige Flüssigkeit spaltete beim Erhitzen im Rohre mit Salzsäure auf 150° gar keine Kohlensäure ab, konnte also weder das hier in Betracht kommende Ketonsäurenitril, noch die entsprechende Ketonsäure in irgend einer Menge enthalten haben [2].)

Ebenso wenig gelang es uns aus der Masse M durch Destillation im luftverdünnten Raume oder durch Behandlung mit Petroleumäther das gesuchte Nitril zu erhalten.

---

[1]) Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen. Dimoleculares Cyanäthyl. Journ. für prakt. Chem. 33, 336.

[2]) Die Frage, ob vielleicht in den Reactionsproducten das Nitril einer β-Propionylpropionsäure enthalten sei, haben wir nicht berücksichtigen zu müssen geglaubt, weil die Bildung einer solchen Verbindung uns allbekannten Thatsachen gegenüber einen zu geringen Grad von Wahrscheinlichkeit hatte.

II. Notizen über Cyanurtriäthyl.

a) Verhalten gegen Salzsäure.

Die vor einiger Zeit von F. Krafft und A. v. Hansen[1]) beschriebenen Tricyanide, worin sich, wie im Methyldiphenyltricyanide, neben aliphatischen Kohlenwasserstoffresten solche der aromatischen Reihe befinden, besitzen basische Eigenschaften, jedoch trotz des hohen Stickstoffgehaltes nur in geringem Grade. Das Chlorhydrat der erwähnten Verbindung: $C_{16}H_{13}N_3 . HCl$, lässt sich zwar mit Leichtigkeit erhalten, wenn man trocknes Salzsäuregas in die benzolische Lösung der Base leitet, aber es zersetzt sich schon beim Schütteln mit Wasser in der Kälte.

Leitet man über die durch gelindes Erwärmen verflüssigte Verbindung trocknes Salzsäuregas, so wird dasselbe lebhaft absorbirt. Die Gewichtszunahme des durch Stehenlassen über Aetzkalk von dem mechanisch beigemengten Chlorwasserstoffgas befreiten starren Productes entsprach annähernd der Formel: $C_9H_{15}N_3 . HCl$. Als die Verbindung in Wasser aufgenommen wurde, und die wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ruhig sich selbst überlassen blieb, schieden sich bald Krystalle ab, die aus reinem Chlorammonium bestanden (Gef. Cl. = 66.2 pCt. Ber. 66.4 pCt.), und die Flüssigkeit enthielt nun Propionsäure. Wenn man die mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzte wässerige Lösung der Base bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so zerfällt sie schliesslich völlig in Salmiak und Propionsäure:

$$C_9H_{15}N_3 + 6H_2O + 3HCl = 3C_3H_6O_2 + 3NH_4Cl.$$

Leitet man in die benzolische Lösung der Base trocknes Salzsäuregas ein, so tritt sofort Trübung ein. In der Ruhe setzt sich aus der Flüssigkeit eine zähe terpentinähnliche Masse ab, die aus dem Hydrochlorat der Base bestehen wird.

Versuche, die Base durch Zusatz von Platinchlorid zu der mit wenig Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung in ein Platindoppelsalz zu verwandeln, scheiterten an der beregten Neigung der Verbindung, sich in Ammoniak und Propionsäure zu zersetzen. Alle aus der Mischung langsam und bei gewöhnlicher Temperatur ausfallenden Krystalle erwiesen sich nach ihrem Platingehalt und sonstigen Eigenschaften lediglich oder im wesentlichen als aus Platinsalmiak bestehend.

Gefunden Platin: 41.1, 41.4, 43.3, 43.3 pCt.; berechnet Platin: 43.8 pCt.; für das Platindoppelsalz der Base berechnet sich der Platingehalt zu 26.3 pCt.

---

[1]) Ueber eine neue Reihe von Tricyaniden. Diese Berichte XXII, 803.

Die von F. Krafft und A. v. Hansen beschriebenen Tricyanide lassen sich unter gleichen Bedingungen abweichend von dem Cyanurtriäthyl unschwer in Platindoppelsalze überführen. (A. a. O.)

b. Wirkung auf den thierischen Körper.

Die Ergebnisse der in dieser Beziehung auf unsere Veranlassung von Herrn Dr. Theodor Weyl gütigst angestellten Versuche mögen schliesslich hier noch einen Platz finden.

I. Ein Meerschweinchen von beiläufig 400 g zeigte nach subkutaner Injektion von 0.09 g der wässerigen, mit einer Spur Alkohol versetzten Lösung der Cyanurverbindung bis auf eine vielleicht etwas beschleunigte Athmung keine Vergiftungssymptome.

II. Ein Kaninchen von 1870 g erhielt 0.15 g in lauem Wasser mittelst Schlundsonde direkt in den Magen.

10 Uhr 30 Min. Injektion.

10 Uhr 38 Min. Blutgefässe der Ohrmuscheln stark erweitert. Ohren fühlen sich heiss an. Respiration beschleunigt.

10 Uhr 45 Min. Etwas Speichelfluss und vermehrte Nasensekretion. Pupillen weit.

11 Uhr 35 Min. Athmung noch immer sehr beschleunigt. Ohrmuscheln stark injicirt.

12 Uhr 10 Min. Athmung ruhiger.

12 Uhr 29 Min. Keine Vermehrung der Speichelsekretion beobachtet. Athmung noch immer beschleunigt.

12 Uhr 45 Min. Athmung ruhiger. Thier anscheinend normal.

Am folgenden Tage ist das Thier anscheinend durchaus normal. Hat gefressen.

III. Ein Kaninchen von 1900 g erhält 0.75 g in lauem Wasser mittelst Schlundsonde direkt in den Magen.

10 Uhr 20 Min. Injektion.

10 Uhr 22 Min. Beschleunigte Athmung. Ohren sehr heiss. Gefässe stark injicirt. Pupillen weit.

10 Uhr 30 Min. Thier liegt platt auf dem Bauche. Streckt die Extremitäten von sich und ist zu activen Bewegungen fast unfähig. Respiration sehr beschleunigt.

10 Uhr 40 Min. Geringer Speichelfluss. Krampfartiges Zittern aller Skelettmuskeln.

10 Uhr 50 Min. Durch sensible Reize (Kneifen) werden allgemeine Streckkrämpfe ausgelöst (ähnlich wie bei Strychnin).

11 Uhr — Min. Durch Aufstampfen mit dem Fusse auf den Boden in der Nähe des vergifteten Thieres erfolgen kurz dauernde Streckkrämpfe.

11 Uhr 10 Min. Die in eben angeführter Weise hervorgerufenen Streckkrämpfe erfolgen erst längere Zeit nach Eintritt des Reizes (»Verlangsamte Leitung«). Athmung oberflächlich, sehr beschleunigt.

11 Uhr 20 Min. Das Thier versucht die Extremitäten an sich zu ziehen.

11 Uhr 30 Min. Athmung weniger beschleunigt.

11 Uhr 55 Min. Macht mit den Vorderextremitäten ungeschickte active Bewegungen.

12 Uhr. Scheint sich zu erholen.

12 Uhr 30 Min. Sitzt fast bewegungslos auf einem Flecke. Athmung fast normal. Ohren weniger heiss.

12 Uhr 45 Min. Die Extremitäten haben fast normale Lage.

1 Uhr. Kurz dauernder spontaner Krampfanfall. Tod!

Section unmittelbar post mortem. Keine Verletzung durch die Sonde. Der Mageninhalt riecht wie Cyanurtriäthyl. Die Magenschleimhaut ist an fünf bis sechs Stellen angeätzt, überall stark hyperaemisch. Auch im Duodenum finden sich Aetzungen und drei oder vier Ecchymosen. Alle Darmgefässe und die grossen Drüsen stark hyperaemisch. Sonst nichts Besonderes.

(Dass die Aetzungen nicht durch mechanischen Insult der Sonde hervorgebracht sind, wird durch ihre Multiplicität und ferner dadurch mit Sicherheit bewiesen, dass sich dieselben auch im Duodenum finden. Hierhin hat die Sonde natürlich nicht gelangen können.)

Der einverleibte Körper wirkt also giftig. Bewirkt wahrscheinlich zunächst eine Lähmung der Gefässe und wirkt auf die Respiration.

Das Vergiftungsbild erinnert an dasjenige, welches gewisse Ptomaïne hervorbringen.

112. G. Thurnauer: Zur Darstellung aromatischer Rhodanverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCLXXXIV.]

(Eingegangen am 14. März.)

Im Jahre 1875 stellte Billeter[1]) durch Einwirkung von Chlorcyan auf Thiophenolblei das erste aromatische Rhodanid dar.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann habe ich es unternommen, einige neue Glieder dieser wenig bekannten Körperklasse darzustellen und zumal nach neuen Entstehungsweisen derselben zu suchen.

Ich leitete Chlorcyan in das mit Alkohol angerührte Bleimercaptid des *p*-Thiokresols. Nach dem Abfiltriren von gebildetem Chlorblei und Eindunsten der alkoholischen Lösung ergab sich ein Oel, von welchem durch Stehenlassen in der Kälte wenig auskrystallisirendes Tolyldisulfid getrennt wurde.

Dieses erwies sich durch sein Verhalten gegen alkoholisches Kaliumhydrat (Bildung von Rhodankalium und *p*-Thiokresol) als Tolylrhodanid. Dasselbe hat einen unangenehm süsslichen Geruch destillirt bei 245—250° (765.5 mm Barometerstand) und erstarrt in der Kältemischung zu einer krystallinischen Masse. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	64.96	—	—	64.43
H	4.90	—	—	4.70
N	—	9.48	—	9.40
S	—	—	21.29	21.47

Es schien nun auch interessant, die Einwirkung von Jod- und Bromcyan auf das Bleimercaptid des *p*-Thiokresols zu studiren. Allein obwohl ich beide Körper unter den allerverschiedensten Bedingungen auf das Thiokresolblei einwirken liess, gelang es mir nie, das Rhodanid mehr als spurenweise zu erhalten; das Hauptproduct der Reaction bestand stets aus Tolyldisulfid.

Schon im Jahre 1870 hat Clemm[2]) versucht durch Einwirkung von Chlorcyan auf Thiophenolnatrium (dargestellt durch Lösen von Thiophenol in Natronlauge) zu dem Phenylrhodanid zu gelangen. Bei dieser Gelegenheit erhielt er jedoch ausschliesslich Phenyldisulfid. Ich versuchte nun, ob es nicht unter veränderten Bedingungen gelingen würde, durch Einwirkung von Chlorcyan auf aromatische Natriummercaptide Rhodanverbindungen zu erhalten. Ein vollkommen wasser-

[1]) Billeter, diese Berichte VII, 1753.

[2]) Clemm, Journal für prakt. Chemie [2], 1, 148.

freies Thiokresolnatrium wurde hergestellt durch Eintragen von Natrium in die Lösung einer äquivalenten Menge Thiokresols in absolutem Aether. Nach ein- bis zweitägigem Stehen hatte sich das Thiokresolnatrium als rein weisses Pulver ausgeschieden. Als ich jetzt zu dieser in Aether vertheilten Substanz unter starker Abkühlung trockenes Chlorcyan leitete, erhielt ich nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Chlornatrium und dem Abdunsten des Aethers eine beträchtliche Menge Tolylrhodanid neben verhältnissmässig wenig Tolyldisulfid.

Brom- und Jodcyan wirkten unter den gleichen Bedingungen vorwiegend unter Bildung von Disulfid.

Auch eine zweite Darstellungsweise von aromatischen Rhodaniden ist bereits von Billeter in der Eingangs citirten Arbeit angegeben worden: er erwähnt nämlich, dass durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf salzsaures Diazobenzol Phenylrhodanid entstehe, dass aber diese Methode ausserordentlich schlechte Ausbeuten gebe. Bei dem Versuch statt Rhodanwasserstoffsäure Rhodankalium anzuwenden, erhielt ich nun, wenn auch keine besonders guten, so doch weit bessere Ausbeuten, als Billeter. Bei diesen Versuchen kam mir der Gedanke, ob sich nicht vielleicht die Sandmeyer'sche Methode auf die Darstellung aromatischer Rhodanverbindungen ausdehnen liesse. Hr. Sandmeyer gestattete mir auf die liebenswürdigste Weise die Bearbeitung dieser Frage und theilte mir auch mit, dass er schon mit Rhodankalium ganz befriedigende Resultate erhalten habe.

Ich versuchte nun zuerst eine geeignete Kaliumkupferrhodanürlösung darzustellen, was schliesslich auch gelang. Es ergab sich, dass man, um 18 g Kupferrhodanür in Lösung zu bringen, auf 50 g Wasser 85—90 g Rhodankalium anwenden muss.

Wird diese Lösung mit mehr Wasser versetzt, so scheidet sich sofort Kupferrhodanür aus, dunstet man sie aber im Vacuum ein, so bilden sich schöne glasglänzende Prismen, welche durch Wasser unter Kupferrhodanürabscheidung zersetzt werden und an der Luft langsam zerfliessen.

Die Krystalle haben eine Zusammensetzung, welche der Analyse zufolge annähernd der Formel $12KaSCN, Cu_2(SCN)_2$ entspricht:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
K	32.06	—	—	33.28
Cu	8.89	—	—	8.99
S	—	31.56	—	31.86
C	—	—	—	11.94
N	—	—	13.87	13.94

Ob hier ein Doppelsalz oder eine isomorphe Mischung vorliegt, bleibe dahingestellt.

Wenn man nun in die oben erwähnte Lösung von Kaliumkupferrhodanid eine genau nach der Sandmeyer'schen Vorschrift bereitete Diazotoluollösung einfliessen lässt, so bildet sich Tolylrhodanid in guter Ausbeute. Ich habe auf diese Art Para- und Orthotolylrhodanid dargestellt. Die *p*-Verbindung hatte genau dieselben Eigenschaften, wie die nach der Billeter'schen Methode erhaltene.

Mit Hülfe der Orthoverbindung habe ich die Ausbeuten untersucht, die man unter verschiedenen Bedingungen erhält, und schliesslich gefunden, dass dieselben am besten sind, wenn man die Diazolösung bei Zimmertemperatur mit der Kaliumkupferrhodanidlösung mehrere Stunden stehen lässt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Hierauf wird mit Aether ausgeschüttelt, von der durch die entstandenen Nebenproducte erzeugten Emulsion abfiltrirt, der Aether von der übrigen Flüssigkeit geschieden und mit verdünnter Säure und dann mit verdünntem Alkali gewaschen. Nach dem Abdunsten des Aethers hat man schon ziemlich reines Rhodanid, welches durch Destillation (am besten unter vermindertem Druck) weiter gereinigt wird. Auf diese Weise habe ich aus 10 g *o*-Toluidin 6 g Tolylrhodanid erhalten.

Verfährt man jedoch in der Weise, dass man die Diazolösung in der Hitze in die Rhodanürlösung eintropfen lässt und dann mit Wasserdampf abbläst, so erhält man nur 1.5—2 g Tolylrhodanid; es bilden sich grosse Mengen einer braunen Schmiere, aus welcher ich keine fassbaren Producte erhalten konnte. Benutzt man andererseits statt des Kupferrhodanürs eine Rhodankaliumlösung, so sind beim Arbeiten in der Hitze die Ausbeuten ähnlich wie dort, dagegen konnten in der Kälte beim Ausschütteln mit Aether bis zu 3 g Tolylrhodanid aus 10 g Toluidin erhalten werden. Kupferrhodanür in Wasser aufgeschlämmt wirkte weder in der Wärme, noch in der Kälte auf chlorwasserstoffsaures Diazotoluol Tolylrhodanid bildend ein.

Das Orthotolylrhodanid ist ein gelbrothes Oel von unangenehmem Geruch, welches bei 243—246° (765.5 mm Barometerstand) siedet. Seine Identität wurde durch das Verhalten gegen alkoholisches Kaliumsulfhydrat und durch die Analyse festgestellt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	64.59	—	—	64.43
H	4.94	—	—	4.70
N	—	9.13	—	9.40
S	—	—	20.83	21.47

Sowohl das Ortho- als auch das Paratolylrhodanid erzeugten, solange ich mit diesen Verbindungen arbeitete, ein heftiges unerträg-

lichee Jucken auf der Hand, das sich besonders in den Beugefalten, die dabei auch schwach geröthet waren, bemerkbar machte. Diese Erscheinungen dauerten noch etwa eine Woche an, nachdem ich aufgehört hatte, mich mit den Körpern zu beschäftigen.

Aus diesem Grunde habe ich es denn auch unterlassen weitere Verbindungen dieser Reihe herzustellen.

---

113. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

[Dritte Abhandlung.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. Februar vom Verfasser.)

III. Gruppe.

	A.		B.
B	10.90		—
Al	27.04		—
Sc	43.97		—
	—	Ga	69.90
Y	88.90		—
	—	In	113.60
La	138.00		—
Yb	172.60		—
	—	Tl	203.70

Die normalen Oxyde der dreiwerthigen Elemente sind Sesquioxyde von der Formel R'''_2O_3 und demgemäss musste deren Reduction nach der Gleichung

$$R'''_2O_3 + 3Mg = 2R''' + 3MgO$$

herbeigeführt worden. Einige der hierher gehörigen Oxyde standen mir nicht zur Verfügung und konnten deshalb nicht auf ihr Verhalten dem Magnesium gegenüber geprüft werden.

A. Hauptgruppe.

1. Bor.

T. L. Phipson[1]) hat bereits 1864 gefunden, dass die Borsäure beim Erhitzen mit Magnesium Reduction erleidet. Er giebt an, dass dabei eine schwarzgraue Masse entstehe, die sich in Berührung mit

[1]) T. L. Phipson, Lond. R. Soc. Proc. XIII, 217; Jahresber. 1864, 192.

Wasser unter Oxydation entfärbe, mit angesäuertem Wasser aber kein riechendes Gas entwickele. Durch A. Geuther[1]) wurde festgestellt, dass Magnesium aus Borfluornatrium Bor abscheide, ohne dass sich dabei Bormagnesium bilde. Vor kurzem hat Ludwig Gattermann[2]) auf's neue auf die Reducirbarkeit der Borsäure und der borsauren Salze, sowie auf diejenige der Sauerstoffverbindungen einiger anderer Elemente, hingewiesen und sich derselben zur Darstellung eines an Bor reichen Glühproductes bedient, welches sich durch Erhitzen im Chlorstrom mit Leichtigkeit in Bortrichlorid überführen lässt. Gattermann bezeichnet die Anwendung von Borax als geeigneter für diesen Zweck, wie diejenige von Borsäureanhydrid, ohne sich jedoch über die Verschiedenheit des Verhaltens beider näher zu äussern.

Um zunächst festzustellen, in welcher Weise die Einwirkung des Magnesiums auf Borsäureanhydrid verläuft, wurde ein inniges Gemenge von 70 Theilen (1 Mol.) frisch geschmolzener, fein pulverisirter Borsäure und 72 Theilen (3 At.) Magnesiumpulver in Anwendung gebracht. Man konnte dasselbe in jedem beliebigen Maassstabe der Erhitzung bis zum starken Rothglühen unterwerfen, ohne dass eine auffallende Reactionsäusserung, z. B. eine Glüherscheinung, bemerkbar geworden wäre. Das im Wasserstoffstrom dargestellte Product war dunkelfarbig, fast schwarz, und dabei so stark gefrittet, dass es sich als Ganzes von den Bruchstücken der Verbrennungsröhre ablösen, jedoch auch unschwer zerbrechen liess. Die am stärksten erhitzt gewesenen Parthieen zeigten bisweilen den schwachen Glanz und die tombakbraune Farbe des Magnetkieses.

Das so erhaltene Product erleidet, wenn man es an der Luft zum Glühen erhitzt, anscheinend keine Veränderung, wenigstens behält es seine schwarze Farbe und sonstige Beschaffenheit bei und zeigt auch kein auf Verbrennung hindeutendes Erglimmen. Wirft man ein Stück der gefritteten Masse in kaltes Wasser, so sinkt es anfänglich darin unter, bedeckt sich aber sogleich mit kleinen Gasbläschen und wird von diesen nach wenigen Augenblicken emporgehoben, um sich nun dauernd schwimmend zu erhalten. Die Gasentwickelung ist nur eine spärliche, wird aber ziemlich lebhaft, wenn man das Wasser bis fast zum Sieden erhitzt. Kalilauge verhält sich dem Wasser gleich und zeigt ebensowenig wie dieses lösende Wirkung. Dagegen tritt beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure nicht allein eine äusserst heftige Gasentwickelung ein, sondern die Substanz löst sich auch nahezu auf, woraus hervorgeht, dass sie Bor in freiem Zustande nicht enthalten kann. Auch bei Anwendung von kochender Salmiaklösung tritt nahezu vollkommene Auflösung ein. Das sich hierbei ent-

[1]) A. Geuther, Jen. Zeitschr. II, 209; Jahresber. 1865, 126.
[2]) Ludwig Gattermann, diese Berichte XXII, 195.

wickelnde Gas besitzt einen eigenartig faden, widrigen Geruch und scheint eine gasförmige Wasserstoffverbindung des Bors zu enthalten, auf welche unten zurückzukommen sein wird.

Um das so dargestellte Glühproduct von anhaftenden löslichen Verbindungen zu befreien, wurde es gepulvert und unter Umrühren längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung gelassen. Hierbei trat eine zwar schwache, aber nachhaltige Entwickelung von Wasserstoff ein und man erhielt eine alkalisch reagirende Lösung von borsaurem Magnesium, die beim Kochen einen Theil des Salzes in Gestalt eines weissen Niederschlages fallen liess. Ob dieses borsaure Magnesium von Anfang an in der Substanz vorhanden gewesen war, oder ob es sich erst durch Einwirkung des Wassers auf dieselbe gebildet hatte, liess sich nicht feststellen, weil auch metallisches Magnesium von wässriger Borsäure leicht unter Wasserstoffentwickelung zu alkalisch reagirendem borsaurem Magnesium gelöst wird.

Da bei Anwendung kalten Wassers ein vollkommenes Aufhören der Wasserstoffentwickelung selbst nach Ablauf von 24 Stunden nicht eingetreten war, nahm man die Behandlung bei Siedhitze vor. Sofort trat eine bedeutende, wiederum andauernde Gasentwickelung ein, gleichzeitig aber erlitt auch das vorher dunkelfarbige Pulver eine sichtliche Veränderung, indem sich demselben reichlich borsaures Magnesium in Gestalt eines lockeren, weissen Niederschlages beigesellte, derart, dass seine Farbe nach und nach in Grau überging. Trotz vielfacher Versuche wollte es nicht gelingen, auf solche Weise ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten und den Vorgang, der sich bei der Erhitzung von Borsäureanhydrid mit Magnesium vollzieht, vollkommen klarzustellen. Nur wurde mit Sicherheit ermittelt, dass derselbe nicht unter Bildung von freiem Bor, sondern derjenigen eines durch Wasser angreifbaren Bormagnesiums verläuft, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$4\,B_2O_3 + 12\,Mg = Mg_9B_2 + 3\,MgB_2O_4.$$

Das so erhaltene Bormagnesium würde dann die Zusammensetzung

	Berechnet	Gefunden
Mg_9	218.7	90.93 pCt.
B_2	21.8	9.07 »
	240.5	100.00 pCt.

haben. Ein derartiges Bormagnesium, wie man es, frei von fremder Beimengung, durch starkes Erhitzen eines im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnisse hergestellten innigen Gemenges von Magnesiumpulver mit amorphem Bor bereiten kann, löst sich gleich dem erwähnten Glühproduct vollständig in Chlorwasserstoffsäure auf, damit ekelerregend riechendes, mit grüner Flamme brennendes Gas liefernd.

Bereitet man sich dagegen ein Bormagnesium von grösserem Borgehalte und behandelt dieses mit Chlorwasserstoffsäure, so bleibt ein grosser Theil des Bors ungelöst und in diesem verschiedenen Verhalten dürfte die Erklärung für Gattermann's Angabe liegen, dass Borsäure sich weniger zur Abscheidung des Bors durch Magnesium eigene, als Borax, welcher, wie sich unten ergeben wird, ein Product von anderer Zusammensetzung liefert.

Es wurde ferner versucht festzustellen, ob das Bor im Stande sei, ausser Bortrioxyd noch eine niedrigere Oxydationsstufe, ein Bormonoxyd, BO, zu bilden. Die Möglichkeit, dass solche durch Erhitzung des Borsäureanhydrids mit beschränktem Magnesiumzusatze nach der Gleichung

$$B_2O_3 + Mg = 2BO + MgO$$

entstehe, war wenigstens nicht ausgeschlossen, es bestätigte sich dieselbe jedoch nicht. Denn als ein Gemenge von 70 Gewichtstheilen (1 Mol.) Borsäureanhydrid mit 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesiumpulver der Erhitzung im Wasserstoffstrom unterworfen wurde, erhielt man eine schwarze, glanzlose, beim Reiben jedoch etwas Glanz annehmende Masse, die zwar stark gesintert, dabei aber so porös war, dass sie auf Wasser schwomm, damit schon in der Kälte Wasserstoff entwickelnd und neben dunkelfarbigem dichtem Bormagnesium leichte, weisse Flocken von borsaurem Magnesium liefernd. Das ausgewaschene Product löste sich in Chlorwasserstoffsäure vollkommen auf und zeigte auch im Uebrigen ganz das Verhalten des unter Anwendung von 3 Atomen Magnesium erhaltenen.

Nachdem solchergestalt das Verhalten des Magnesiums gegen Borsäureanhydrid festgestellt worden war, erschien es nöthig, sich auch über dasjenige Klarheit zu verschaffen, welches Magnesium dem Borax gegenüber äussert. Gemäss dem zu erwartenden, durch die Gleichung

$$Na_2B_4O_7 + 7Mg = 2Na + 4B + 7MgO$$

ausgedrückten Reductionsvorgange wendete man auf 202 Gewichtstheile (1 Mol.) geschmolzenen oder besser nur gebrannten, aber unter wiederholtem Zerreiben sorgfältigst entwässerten Borax 168 Gewichtstheile (7 At.) Magnesium an. Beim Erhitzen des feingepulverten innigen Gemenges in einem Probircylinder konnte ausser Dunkelfärbung keine auffallende Erscheinung wahrgenommen worden, nur trat, falls ein Durchschmelzen des Glases stattfand, deutlich die Bildung einer Natriumflamme zu Tage. Erhitzte man aber eine grössere Quantität der Mischung in einem Verbrennungsrohre unter gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserstoff rasch und kräftig, so trat eine plötzliche Glüherscheinung und unter Zischen die Bildung von metallischem Natrium auf, welches sich hinter der erhitzten Stelle in

Gestalt eines glänzenden Spiegels ansetzte. Bequemer ist es, die Erhitzung des Gemenges in einem mässig grossen bedeckten Porzellantiegel derart vorzunehmen, dass man sich dabei eines kräftig wirkenden Gasbrenners, z. B. eines Maste'schen Rundbrenners, bedient und erst längere Zeit gelinde erwärmt, dann aber volle Brennerflamme giebt. Nach kurzer Zeit tritt unter Bildung einer blendenden Natriumflamme helles Erglühen auf. Da der Deckel des Tiegels zu zerspringen pflegt, so ersetzt man ihn rasch durch einen anderen, bereits vorgewärmten und erhitzt noch etwa fünf Minuten weiter. Auch der Tiegel erhält in der Regel Risse und kann nicht wieder benutzt werden. Bei Anwendung von gepulvertem Boraxglas ist diese intensive, von Abdestillation von Natrium begleitete Einwirkung nur schwierig zu erreichen, wie sich dieses seiner dichten Beschaffenheit halber überhaupt weit weniger geeignet zeigt, als der gebrannte Borax.

Die so erhaltene Masse ist braunschwarz von Farbe, ganz locker gesintert, leicht zerreiblich, in warmem Zustande pyrophorisch. Sie entwickelt mit kaltem Wasser spärlich, mit siedendem lebhaft, mit Salzsäure stürmisch Wasserstoff, und zwar zeigt auch in diesem Falle das erhaltene Gas den oft beobachteten faden, anekelnden Geruch. Vollkommene Lösung tritt jedoch auch bei Anwendung stärkster Salzsäure nicht ein und hierdurch unterscheidet sich das in Rede stehende Product hauptsächlich von dem aus Borsäure erhaltenen.

Um der geglühten Masse die anhaftenden löslichen Verbindungen zu entziehen, wurde sie in gepulvertem Zustande wiederholt mit Wasser ausgekocht. Sie lieferte dabei eine stark alkalisch reagirende, hauptsächlich metaborsaures Natrium enthaltende Lösung, die beim Kochen oder Abdampfen keine Trübung durch Ausscheidung von borsaurem Magnesium erlitt. Das Gewicht des sorgfältig ausgewaschenen und bei 120° getrockneten Rückstandes betrug 85.22 pCt. von dem der geglühten Masse. Es bildete dieser Rückstand ein fast schwarzes Pulver, welches beim Einstreuen in eine Flamme mit Glanz versprühte und beim starken Erhitzen auf einer Porzellanunterlage aufglimmte, ohne indessen seine dunkle Farbe zu verlieren, weil die Oxydation nur eine oberflächliche war. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelte er heftig ungenehm riechendes Wasserstoffgas, welches sich nicht selten von selbst entzündete, wobei die zahlreich entstandenen Schaumblasen unter knatterndem Geräusch ebensoviele gelbgrün gefärbte Flämmchen geben. Ob die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit dem gasförmigen Borwasserstoff wirklich zukommt, mag einstweilen dahingestellt bleiben, denn es ist denkbar, dass die beobachtete freiwillige Entflammung des Gases ihren Grund in einem Gehalte desselben an Siliciumwasserstoff gehabt hat, zumal sich ja beim Erhitzen magnesiumhaltiger Gemische in Glas- oder Porzellangefässen die Bildung geringfügiger Mengen Siliciummagnesium wohl kaum ganz vermeiden lässt.

Die Analyse des durch Auskochen mit Wasser erhaltenen Pulvers bot, ebenso wie diejenige der später erhaltenen Borproducte, um deshalb einige Unsicherheit, weil die Bestimmung des Borgehaltes nach den bekannten Methoden von A. Stromeyer und von C. Marignac keine genügend übereinstimmenden Zahlen lieferte. Man ermittelte deshalb:

1. Die Gewichtsabnahme, welche das Gemenge von Borax und Magnesium beim Glühen im Wasserstoffstrom erlitt, und erfuhr so den Betrag des zur Verdampfung gelangten Natriums;

2. die Menge des bei der Auslaugung in Lösung gegangenen metaborsauren Natriums;

3. das Gewicht des ausgewaschenen, bei 120° getrockneten Rückstandes, sowie dessen Magnesiumgehalt.

So gewann man die Unterlagen für eine Rechnung, welche darthat, dass der Reductionsvorgang sich — wenigstens ungefähr — nach der Gleichung

$$3Na_2B_4O_7 + 21\,Mg = 4\,Na + 2NaBO_2 + 17\,MgO + 2Mg_9B_5$$

vollzogen haben musste. Hiernach würde das erwähnte Pulver bestanden haben aus

	Berechnet		Gefunden
Mg_{21}	510.30	57.30	56.82 pCt.
B_{10}	109.00	12.24	— »
O_{17}	271.32	30.46	— »
	890.62	100.00	

und das darin enthaltene Bormagnesium wäre, wie folgt zusammengesetzt gewesen:

	Berechnet	Gefunden
Mg_9	48.6	47.14 pCt.
B_5	54.5	52.86 »
	103.1	100.00 pCt.

Die Isolirung dieses Bormagnesiums durch Extraction der ihm beigemengten Magnesia war nicht möglich, weil es nicht nur, wie bereits erwähnt, von Chlorwasserstoffsäure, sondern auch von concentrirter Salmiaklösung heftig angegriffen wurde und mit beiden unter Aufschäumen widrig riechendes Wasserstoffgas lieferte. Bei solcher Behandlung gelangte eine dunkelgraubraun gefärbte Substanz in zarter Vertheilung zur Abscheidung, welche, gleich dem amorphen Bor, in hohem Grade geneigt war, beim Auswaschen trübe durchs Filter zu gehen. Auch fiel das Product etwas verschieden aus, je nachdem man die Behandlung mit Salmiaklösung oder mit Salzsäure vorgenommen hatte. Das mit Salmiaklösung erhaltene musste mit einer Lösung von essigsaurem Ammonium und dann mit Alkohol ausgewaschen werden, worauf man es bei 120° trocknen und so vollständig von anhaftendem Wasser befreien konnte. Die Ausbeute betrug

16.25 pCt. vom Gewichte des mit Wasser ausgelaugten Glühproductes und sein Magnesiumgehalt belief sich auf 9.96 pCt. Es bildete ein graubraunes, stark abfärbendes Pulver von dem unten beschriebenen Verhalten des mit Salzsäure dargestellten, war aber reicher an Magnesium als dieses und begann deshalb beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure aufs Neue Wasserstoff zu entwickeln.

Behandelte man dagegen das mit Wasser ausgekochte Glühproduct so lange mit warmer, starker Salzsäure, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkt werden konnte, so erhielt man einen Rückstand, den man zwar nicht mit Wasser, wohl aber mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol auswaschen konnte, und dessen Gewicht nach der bei 120° vorgenommenen Trocknung 13.18 pCt. von demjenigen des mit Wasser ausgelaugten Pulvers betrug. Es ist das derselbe Körper, der bereits von L. Gattermann dargestellt und beschrieben worden ist; er ähnelt in seiner Beschaffenheit dem amorphen Bor, doch zeigte er noch immer einen Rückhalt von 4.82 pCt. Magnesium und enthielt ausserdem, was besonders hervorgehoben werden muss, Wasserstoff. Eine erste, vorläufige Bestimmung (a) ergab den Wasserstoffgehalt zu 1,10 pCt., eine zweite, mit mehr Material und mit grosser Sorgfalt ausgeführte (b) zu 0.99 pCt. Letztere, die als die richtigere gelten darf, wurde derart vorgenommen, dass man das Untersuchungsobject mit dem sechzigfachen Gewichte eines Gemenges von 1 Gewichtstheil chromsaurem Kalium und 2 Gewichtstheilen kohlensaurem Natrium, welches vorher durch andauerndes Erhitzen in der Platinschale vollkommen entwässert worden war, in einem warmen Porzellanmörser innig zusammenrieb, den Mörser wiederholt mit dem gleichen Gemisch nachspülte und das Gemenge mit Hülfe eines warmen Trichters in eine mit einem getrockneten Glaswollpfropfen versehene Verbrennungsröhre füllte, in welcher man es unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes zunächst noch einmal eine Stunde lang auf 120° und dann, nach Austreibung jeder Spur von Feuchtigkeit, unter Vorlegung eines gewogenen Chlorcalciumrohres allmählich bis zum vollen Glühen erhitzte. Die Verbrennung vollzog sich hierbei zwar deutlich sichtbar, aber ganz ruhig, ohne dass sich mit dem entstehenden Wasser Borsäure verflüchtigte.

Wenn man nun annimmt, dass der gefundene Rückhalt an Magnesium in Gestalt von Bormagnesium, entsprechend 10.22 pCt. Mg_2B_5 vorhanden sei und dieses in Abzug bringt, so würde der hier vorliegende feste Borwasserstoff der Formel B_8H entsprechen, welche verlangt:

	Berechnet		Gefunden a	Gefunden b	
B_8	87.2	98.87	—	—	pCt.
H	1.0	1.13	1.22	1.10	»
	88.2	100.00.			

Dass der Wasserstoff wirklich im Bor gebunden und nicht etwa in Gestalt eines Rückhaltes von Wasser vorhanden ist, geht deutlich aus dem ganzen Verhalten der Substanz hervor. Denn es entzündet sich diese schon beim gelinden Erhitzen im Sauerstoffstrom unter heller Lichterscheinung, doch tritt dabei nicht ein blosses Aufglühen, sondern wirkliche Flammenbildung ein, während sich hinter der erhitzten Stelle ein Thaubeschlag von Wasser und eine Ablagerung von Borsäure bildet. Auch beim Erhitzen im Luftstrom erfolgt Verbrennung, nur ist dann die dabei auftretende Lichterscheinung eine minder intensive. Mischt man die Substanz vor der Erhitzung in Sauerstoff mit frisch ausgeglühtem kohlensaurem Natrium, so vollzieht sich die Verbrennung ohne Borsäureverflüchtigung und dann lässt sich das Auftreten einer Wasserstoffflamme hinter der erhitzten Stelle mit grosser Deutlichkeit wahrnehmen.

In allen diesen Fällen ist die Oxydation des vorhandenen Bors eine unvollkommene, aber durch Zusatz von chromsaurem Kalium lässt sie sich leicht vervollständigen.

Während das erwähnte Pulver durch Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, kann man es durch Behandlung mit Königswasser oder mit Wasser und Brom leicht in Lösung überführen. Auch von Salpetersäure wird es leicht, ja stürmisch, gelöst und beim Eintragen in Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht oder von noch höherer Concentration entflammt es sich mit blendendem Lichtblitze, nicht selten unter Bildung schöner Wirbelringe von Borsäure. Nimmt man diesen Versuch in einem engen Gefässe, z. B. in einem Kelchglase oder einem Probircylinder, vor, so bedecken sich dessen Wandungen mit einem weissen Beschlage von Borsäure. Mit salpetersauren und chlorsauren Salzen liefert der Borwasserstoff Gemische, die beim Erhitzen mit Lebhaftigkeit verpuffen.

Borwasserstoff übt kräftige Reductionswirkung aus; er entfärbt z. B. Uebermangansäure und fällt aus den Lösungen von Gold, Platin, Silber, Quecksilber und Kupfer sogleich die Metalle.

In höherer Temperatur, und zwar schon bei kaum beginnender Glühhitze, zerfällt die Verbindung in ihre Elementarbestandtheile und erleidet demgemäss beim Erhitzen im Wasserstoffstrome eine Gewichtsabnahme. Es wurde diese in genauer Uebereinstimmung mit dem Ergebniss der Analyse zu 0.99 pCt. gefunden. Sonach genügen zur Entwickelung eines Liters Wasserstoffgas 9.05 g des obenerwähnten Pulvers oder 7.98 g des rein gedachten Borwasserstoffs. Diese Rechnung fand ihre experimentelle Bestätigung als 0.1181 g der Verbindung in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten Rohre aus strengflüssigem Glase, welches mit einer Gasbürette verbunden worden war, der Erhitzung unterworfen wurden. Man erhielt hierbei 13.10 ccm, statt 13.05 ccm, reinen, mit farbloser Flamme brennenden Wasser-

stoff. Eine äusserliche Veränderung der Substanz trat hierbei nicht ein, auch behielt letztere ihr Reductionsvermögen und die Fähigkeit, sich zu entflammen, so dass diese Verhaltungsweisen nicht oder doch nicht allein auf den Wasserstoffgehalt der Verbindung zurückgeführt werden können.

Ausser der festen Wasserstoffverbindung des Bors existirt ferner ein gasförmiger Borwasserstoff, dessen Reindarstellung aber bis jetzt vergeblich angestrebt worden ist, so dass über seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften keine Angabe gemacht werden kann. Diese Verbindung ist dem Wasserstoffgas beigemengt, welches sich beim Uebergiessen des aus Borsäure oder Borax erhaltenen Bormagnesiums entwickelt und sie verräth sich durch einen weichlichen und faden, auf die Dauer anwidernden, ja ekelerregenden Geruch. Das damit beladene Wasserstoffgas brennt mit grüner Flamme, jedoch ohne Rauchbildung, setzt beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre keinen Spiegel oder sonstigen Belag ab und äussert keine fällende Wirkung auf Blei- und Silberlösungen, wenigstens war die Bräunung, welche eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silber beim längeren Durchleiten des Gases erfuhr, zu geringfügig, als dass man sie dazu hätte in Beziehung bringen können. Diese Eigenschaften behält das Gas auch beim sorgfältigen Waschen mit Wasser oder dem Durchschütteln mit Kalilauge oder endlich dem Erhitzen zum Glühen bei. Die Contraction, welche ein Gemenge des fraglichen Wasserstoffgases mit Luft bei der Verbrennung unter Vermittelung von Palladiumasbest erlitt, entsprach annähernd derjenigen, welche reiner Wasserstoff gegeben haben würde, während sie grösser gewesen sein müsste, wenn irgendwie erhebliche Mengen normalen Borwasserstoffs zugegen gewesen wären. Denn die Verbindung BH_3, deren Wasserstoffgehalt sich zu 21.58 pCt. berechnet, würde eine Contraction von $2^1/_2$ Vol. liefern, während die bei der Verbrennung reinen Wasserstoff eintretende nur $1^1/_2$ Vol. beträgt. Aber wenn es auch bis jetzt nicht gelungen ist, die gasförmige Wasserstoffverbindung des Bors im reinen Zustande darzustellen, so ist doch schon die Kenntniss ihrer Existenz um deshalb wichtig, weil dadurch die Zahl der Hinweise auf die Fähigkeit der Elemente der dritten Gruppe, sich mit Wasserstoff zu vereinigen, einen neuen Zuwachs erfahren hat. Freilich bestehen diese Hinweise, wie sie beim Indium und beim Gallium zu verzeichnen sind, bis jetzt nur in unbestimmten Andeutungen.

2. Aluminium.

Behufs Beschaffung eines für die vorzunehmenden Reductionsversuche geeigneten, völlig schwefelsäurefreien Aluminiumoxyds wurde bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknete Thonerde, wie

sie im Grossen durch Fällung von Alaunlösung mit Soda und gutes Auswaschen erhalten worden war, zerrieben und längere Zeit mit verdünntem Ammoniak in der Wärme digerirt. Es gelang auf solche Weise, das beigemengte basische Sulfat vollkommen zu zersetzen, so dass man nach nochmaligem gründlichen Auswaschen ein schwefelsäurefreies Product erhielt, welches nach andauerndem, starken Glühen 76.88 pCt. eines weissen, sehr zarten und lockeren Aluminiumoxyds lieferte.

Weit weniger brauchbar erwies sich eine Thonerde, wie sie durch Fällung von Alaunlösung mit Ammoniak bei Siedhitze, Auswaschen, Wiederauflösen in Salzsäure und nochmaliges Fällen mit überschüssigem Ammoniak erhalten worden war. Denn es liefert solche Thonerde beim Glühen die bekannten harten, hornartigen Stücke, welche auch beim Mahlen ein Pulver von sehr dichter Beschaffenheit geben.

Es kommt endlich im Handel eine an sich sehr reine Thonerde vor, welche bei der Verarbeitung von Kryolith durch Behandlung der daraus dargestellten Lösung von Natriumaluminat mit Kohlensäure erhalten wird. Diese Thonerde wurde durch oftmaliges Auskochen mit Wasser von allen anhaftenden Salzen befreit und bildete dann nach dem Trocknen, wie auch nach dem Glühen, ein schneeweisses, zartes Pulver, welches sich ebenfalls ziemlich gut, wenn auch nicht so gut wie das ersterwähnte, zur Reduction eignete.

Da Vorversuche gezeigt hatten, dass die Umsetzung zwischen Aluminiumoxyd und Magnesium sich nur dann mit befriedigender Vollkommenheit vollzieht, wenn die Mischung beider sich im Zustande grosser Feinheit befindet, so wurde das trockenbereitete Gemenge hinterher unter Zusatz von Alkohol gemahlen und dann in gelinder Wärme getrocknet. Dabei liess sich allerdings nicht vermeiden, dass ein kleiner, etwa 5 pCt. betragender Theil des Magnesiums sich festschmierte, so dass der Magnesiumzusatz um diesen Betrag vermehrt werden musste. Das aus 102 Gewichtstheilen (1 Mol.) Aluminiumoxyd und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium bestehende Gemenge wurde in Porzellanschiffchen gefüllt und hierauf in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrome der allmählich gesteigerten Erhitzung unterworfen. Als der Boden des Schiffchens eben schwach zu glühen begann, entwickelte sich plötzlich innerhalb der noch ziemlich kühlen Mischung eine lebhafte Glüherscheinung, welche rasch durch die ganze Masse lief, während diese selbst unter Schwarzfärbung in wallende Bewegung gerieth und eine so bedeutende Volumenvermehrung erfuhr, dass der Schiffcheninhalt überquoll. Das im Wasserstoffstrome erkaltete Product zeigte pyrophorische Eigenschaft und pflegte sich, namentlich wenn es nicht vollkommen abgekühlt war, an der Luft zu entzünden. Es verbrannte dann bisweilen mit Lebhaftigkeit, sich unter hellem Erglühen in ein weisses Oxyd-

gemenge verwandelnd. Deshalb wurde es nöthig, die Verbrennungsröhre vor dem Herausnehmen des Schiffchens mit trockener Kohlensäure zu füllen, dabei das als Aufbewahrungsgefäss dienende Präparatenglas vor ihre Mündung zu legen und schliesslich durch Neigen der Röhre des Schiffchen in letzteres gleiten zu lassen, wobei es sich entleerte und entfernt werden konnte.

Das Glühproduct zeigte schwarzgraue Farbe und anscheinend vollkommene Homogenität. Brachte man es auf eine glühende Porzellanunterlage, so verglimmte es mit hellem, röthlichem Lichte ohne Funkenbildung, nur beim Einstreuen in eine Flamme zeigten sich einige blitzende Funken, wohl von einem geringen Rückhalt an metallischem Magnesium herrührend. Die Reduction des Aluminiumoxyds ist nämlich niemals eine ganz vollkommene und das Vorhandensein von etwas freiem Magnesium kann deshalb nicht befremden.

In kaltem Wasser vertheilte sich das Pulver mit dunkelgrauer Farbe, begann aber sogleich so lebhaft Wasserstoff zu entwickeln, dass die Flüssigkeit eine Zeit lang in förmliches Moussiren gerieth und schaumig getrübt erschien. Diese Gasentwickelung liess jedoch bald nach, trotzdem dauerte es viele Stunden, bevor das dunkle Pulver sich in ein weisses Oxyd verwandelt hatte. Bei Anwendung von kochendem Wasser trat heftiges Aufschäumen ein und die Entfärbung war bereits in wenigen Minuten erfolgt. Verdünnte Salzsäure bewirkte keine merkbar stärkere Wasserstoffentwickelung als kaltes Wasser, aber das anfänglich dunkel bleibende Pulver setzte sich nur sehr langsam daraus ab, dabei allmählich Hellerfärbung erleidend. Concentrirte Salzsäure bewirkte unter stürmischer Wasserstoffentwickelung ebenfalls zarte Vertheilung, welcher schon nach 5 bis 10 Minuten Entfärbung folgte. Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. bewirkte anfänglich Aufbrausen unter Entwickelung von Wasserstoffgas, doch hörte dieses im nächsten Augenblicke auf. Auch hier entstand zunächst eine dunkelfarbige, sich schwer abklärende Emulsion, die sich jedoch im Verlaufe einer Stunde unter spärlicher Stickoxydentwickelung entfärbte. Wie nicht anders erwartet werden konnte, war dem Pulver ein starkes Reductionsvermögen eigen, so fällte es z. B., was besonders hervorgehoben werden möge, aus einer Lösung von Kupfersulfat allmählich metallisches Kupfer.

Das ganze Verhalten des in Rede stehenden Reductionsproductes deutete darauf hin, dass dasselbe kein einheitlicher Körper sei, d. h., selbst das Vorhandensein von etwas freiem Magnesium und andererseits von etwas unreducirter Thonerde vorausgesetzt, nicht blos aus einem Gemenge von metallischem Aluminium und Magnesiumoxyd bestehen könne. Es schien vielmehr, wenn auch untergeordnet, noch ein anderer Körper zugegen zu sein, dem dunklere Farbe und

grösserer Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zukommen musste, als dem feinzertheilten Aluminium. Das legte die Vermuthung nahe, dass möglicherweise eine niedrigere Oxydationsstufe des Aluminiums, ein Aluminiummonoxyd, existire, wie ja auch das Gallium und vielleicht selbst das Indium sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden.

Um hierüber Klarheit zu erlangen, wurde das Aluminiumoxyd der Einwirkung einer zu seiner vollkommenen Reduction unzulänglichen Menge Magnesium ausgesetzt. Gemäss der Gleichung:

$$Al_2O_3 + Mg = 2\,AlO + MgO$$

stellte man ein inniges Gemenge von 102 Gewichtstheilen (1 Mol.) Aluminiumoxyd und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium dar und unterwarf dasselbe unter den oben geschilderten Verhältnissen der Erhitzung im Wasserstoffstrom. Auch hierbei trat, anscheinend bei etwas höherer Temperatur als dort, eine sich rasch durch die ganze Masse fortpflanzende Glüherscheinung, sowie ein beträchtliches Aufquellen ein und das Gemenge ging in eine lockere Masse über, die nicht grauschwarz, sondern bedeutend dunkler, nahezu schwarz gefärbt erschien. Diese intensivere, etwas in's Braune ziehende Färbung war sehr auffallend; denn angenommen, es wäre, dem Magnesiumzuschlag entsprechend, nur ein Drittel der Thonerde zur Reduction, und zwar zur Reduction zu Aluminium, gelangt, so hätten die anderen beiden Drittel ein weisses Verdünnungsmittel bilden müssen und man hätte höchstens ein hellgrau gefärbtes, keinesfalls aber ein tief braunschwarzes Product erhalten können. Für die Richtigkeit dieser Annahme sprach auch der Ausfall eines Versuches, bei welchem jene zwei Drittel Aluminiumoxyd durch das gleiche Gewicht indifferenten Magnesiumoxyds ersetzt wurden. Ein Gemenge von 34 Gewichtstheilen ($^1/_3$ Mol.) Aluminiumoxyd, 68 Gewichtstheilen ($= 34.2 = {}^2/_3$ Mol. Al_2O_3) Magnesia und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium zeigte beim Erhitzen zwar ebenfalls Erglühen, aber man erhielt eine graue, ziemlich hellfarbige Masse, welche ihrem ganzen Verhalten nach das Aluminium der Hauptsache nach als Metall enthielt und deshalb auch mit Wasser und Säuren stürmisch Wasserstoff entwickelte.

Anders verhielt sich das erwähnte braunschwarze Pulver. Obwohl beim Erhitzen an der Luft ebenfalls verglimmend, ja sogar in gewissem Grade pyrophorisch, vertheilte es sich in kaltem Wasser dauernd mit der ihm eignen dunklen Farbe und begann damit allmählich, aber träge, Wasserstoff zu entwickeln. Auch ging diese Gasentwickelung bald zu Ende und erst nach halbtägigem Verweilen in der Flüssigkeit trat Hellerfärbung des Pulvers ein. Nur mit kochendem Wasser gab dieses eine lebhafte Wasserstoffentwickelung und die

Entfärbung erfolgte dann schon innerhalb 5 Minuten. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure bewirkte unter sehr schwacher Gasentwickelung emulsionsartige Vertheilung des Pulvers zur dunkelbraunen, sich langsam entfärbenden, trüben Flüssigkeit, auch concentrirte Salzsäure war von mässiger Wirkung und hatte ebenfalls die erwähnte emulsionsartige Vertheilung zu einer sich sehr langsam abklärenden, im Verlauf von etwa einer Stunde Bleichung erfahrenden Flüssigkeit zur Folge. Kräftiger wirkten Salpetersäure und Königswasser, die das Pulver in der Wärme sofort, aber auch in der Kälte schon ziemlich rasch unter freiwilliger Erhitzung und Entwickelung von Stickoxyd auflösten. Beim gelinden Erhitzen im Chlorstrom und ebenso auch in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas gerieth die Substanz in's Glühen und lieferte in beiden Fällen hellfarbige, noch nicht genauer untersuchte Producte. Bemerkenswerth ist endlich, dass das schwarze Pulver verhältnissmässig langsam auf die Lösung neutraler Kupferoxydsalze einwirkte, daraus aber nicht Metall, sondern gelbes Kupferoxydul ausfällte.

Es konnte keinem Zweifel unterliegen, dass das durch Erhitzen von 1 Mol. Aluminiumoxyd mit 1 Atom Magnesium entstandene braunschwarz gefärbte Pulver das Aluminium grösstentheils als Monoxyd enthalte. Natürlich war diesem das gleichzeitig entstandene Magnesiumoxyd beigemengt, aber ausserdem enthielt es auch noch einen dritten Körper, welcher sich unter dem Mikroskop als aus klaren, durchsichtigen homogenen Stückchen bestehend darstellte und welcher, da er sich als aus Aluminium- und Magnesiumoxyd bestehend erwies und durch Chlorwasserstoffsäure keinen Angriff erlitt, nichts Anderes als ein künstlicher Spinell sein konnte. Auch etwas freie, unveränderte Thonerde war vorhanden, welche dem bewaffneten Auge in Gestalt eigenartig angenagter Partikel erschien. Demgemäss zerfiel das erwähnte Pulver beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung in einen löslichen und einen unlöslichen Theil. Der lösliche enthielt das aus dem Aluminiummonoxyd hervorgegangene Aluminiumchlorid und das der im freien Zustande vorhanden gewesenen Magnesia entsprechende Magnesiumchlorid; der unlösliche Theil war ein Gemenge von Magnesiumspinell und etwas freier Thonerde.

Um das Verhältniss kennen zu lernen, nach welchem diese Bestandtheile in der Substanz vertheilt waren, wurde diese der Analyse unterworfen. Magnesium und Aluminium wurden im löslichen wie im unlöslichen Theil nach den bekannten Methoden bestimmt, ausserdem aber die Sauerstoffmenge ermittelt, welche das Pulver aufnimmt, wenn man es durch gelindes Erhitzen im Platintiegel an der Luft verglimmen lässt. Die Oxydation des Monoxyds zu Thonerde ist in solchem Falle eine vollkommene, denn beim nochmaligen Glühen nach vorheriger Behandlung mit Salpetersäure tritt keine Gewichtszunahme ein.

Aus den bei der Analyse erhaltenen Daten berechnete sich folgende Zusammensetzung:

AlO	42.83	löslich in Salzsäure.
MgO	21.27	
Al_2O_3	27.50	unlöslich in Salzsäure.
MgÖ	7.56	
	99.16	

Hiernach bestand das Glühproduct aus:

Aluminiummonoxyd (AlO)	42.83	löslich in Salzsäure.
Magnesiumoxyd (MgO)	21.27	
Magnesiumspinell ($MgAl_2O_4$)	26.71	unlöslich in Salzsäure.
Aluminiumoxyd (Al_2O_3)	8.35	
	99.16	

Alle Bemühungen, das Aluminiummonoxyd in reinem Zustande darzustellen, waren fruchtlos und auch der Versuch, die Thonerde durch starkes Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. derselben mit 1 Atom feinster Aluminiumfeile zu reduciren, ergab negatives Resultat, da beide nicht auf einander wirkten. Die meiste Widerstandsfähigkeit zeigte das mit Magnesium erhaltene schwarze Glühproduct noch einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol gegenüber und durch dieses liess sich auch die beigemengte Magnesia mit ziemlicher Vollkommenheit ausziehen. Als man aber das verbliebene, nur noch mit Magnesiumspinell gemengte Monoxyd mit Alkohol und dann mit Aether auszuwaschen und es schliesslich zu trocknen versuchte, erlitt es eine so sichtliche Oxydation, dass eine derartige Behandlung ziemlich zwecklos erscheinen musste.

Dagegen gelang es P. Mann, die beiden Bestandtheile des in Salzsäure unlöslichen Theils, Magnesiumspinell und Thonerde, durch wiederholtes Aufschwenken in einer Lösung von borwolframsaurem Cadmium von 3,2 specif. Gewicht mechanisch zu sondern. Die Thonerde erhielt sich in der schweren Flüssigkeit bis zu gewissem Grade schwebend und liess sich ziemlich gut entfernen, während der dichtere Magnesiumspinell zu Boden sank. Derselbe erschien unter dem Mikroskop in Gestalt klarer, bräunlich gefärbter Körnchen, an denen sich Krystallisation nicht wahrnehmen liess. Zwischen diesen lagen vereinzelt doppelbrechende Partikel von lebhaft blauer Farbe. Die Analyse ergab einen Magnesiagehalt von 27.26 pCt., während derjenige des Spinells 28.31 pCt beträgt.

Es muss hier an eine Arbeit von Alfred Stelzner und Hans Schulze[1]) über die Umwandlung der Destillationsgefässe der Zink-

[1]) Alfred Stelzner und Hans Schulze, Jahrb. f. Mineralogie 1881, 1, 120.

öfen in Zinkspinell und Tridymit erinnert werden, wie sich solche bei der Begegnung des nach aussen diffundirenden Zinkdampfes mit dem nach innen wandernden Sauerstoff der Feuergase innerhalb der Muffelwandungen vollzieht, jederzeit begleitet von dem Eintritt einer höchst auffallenden violblauen Färbung der solcher Umwandlung unterliegenden Chamottemasse.

Der sich hierbei vollziehende Vorgang lässt sich mit demjenigen, nach welchem die Einwirkung des Magnesiums auf Thonerde verläuft nicht in Parallele stellen, schon deshalb nicht, weil Zink dem Aluminiumoxyd gegenüber wirkungslos ist. Denn als ein Gemenge von 102 Gewichtstheilen (1 Mol.) Thonerde und 65 Gewichtstheilen (1 Atom) Zink, letzteres in Form von Zinkstaub, im Wasserstoffstrom erhitzt wurde, trat keine Reduction ein, sondern das Zink destillirte einfach ab. Im gedachten Fall ist es also einzig das durch die Verbrennung des Zinkdampfes entstandene Zinkoxyd, welches in hoher Temperatur die Umwandlung des kieselsauren Aluminiums in ein Gemenge von Zinkspinell und Tridymit herbeiführt. Und doch will es scheinen, als ob sich auch hier die Bildung von Aluminiummonoxyd oder einer Verbindung, vielleicht eines Silicates, desselben in untergeordnetem Grade vollzöge und dass diese Oxydationsstufe es sei, welche die räthselhafte, jeder gebrauchten Zinkmuffel eigene Blaufärbung der Muffelmasse verursache. Hat es doch den vorgenannten Autoren trotz aller Mühe nicht gelingen wollen, den Grund dieser Blaufärbung aufzuklären; nur soviel haben sie festgestellt, dass die blaufärbende Beimengung ein oxydabler Körper sein muss, und das vermöchte die ausgesprochene Annahme nur zu unterstützen. Es bleibt dann aber auch nicht ausgeschlossen, dass die Blaufärbung des Sapphirs durch einen Gehalt desselben an Aluminiummonoxyd verursacht wird, wie ferner die Bildungsweise und das Verhalten des Ultramarins es mindestens denkbar erscheinen lassen, dass in demselben eine Verbindung dieser niedrigeren Oxydationsstufe des Aluminiums oder des ihr entsprechenden Sulfürs vorliegt.

Es fragt sich nun, ob es statthaft ist, die Verbindung AlO als das isolirte, einwerthig fungirende Radical der oxydischen Aluminiumverbindungen anzusehen? Dann würde der Thonerde die Structurformel $\begin{matrix}AlO\\AlO\end{matrix}\!>\!O''$ zukommen, der Diaspor würde die normale Hydroxylverbindung, AlO . OH, der Spinell die dieser entsprechende Magnesiumverbindung, $\begin{matrix}AlO\\AlO\end{matrix}\!>\!Mg''$, sein. In den Kreisen der Mineralogen hat die Ansicht, dass sich die Constitution gewisser natürlicher Aluminiumverbindungen am besten durch die Annahme der Atomgruppe

AlO in denselben deuten lasse, länget Platz gegriffen[1]), andererseits aber weist die Zusammensetzung der normalen Aluminiumsalze denn doch ganz entschieden auf die dreiwerthige Function der darin enthaltenen Aluminiumatome hin.

3. Scandium (fehlt).

4. Yttrium.

Beim Erhitzen von 1 g eines Gemenges von 227 Gewichtstheilen (1 Mol.) reinsten Yttriumoxyds mit 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr trat, wenn man volle Brennerhitze gab, eine vollkommen ruhig und gefahrlos verlaufende Reduction ein, verbunden mit schwacher, sich allmählich fortpflanzender Glüherscheinung und Schwärzung der Masse. Das Product zeigte keine Sinterung, sondern feinpulverige Beschaffenheit bei nahezu schwarzer Farbe; auf einer Porzellanunterlage erhitzt, verglimmte es unter starker Lichtentwickelung, aber ohne Funkensprühen, mit kaltem Wasser entwickelte es deutlich, mit kochendem lebhaft, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure stürmisch übelriechendes Wasserstoffgas.

5. Lanthan.

Das angewendete Lanthanoxyd war nahezu didymfrei und besass demgemäss völlig weisse Farbe. Man führte es zunächst in Nitrat über und zersetzte dieses sodann durch starkes Glühen; nur auf solche Weise gelang es, ein kohlensäurefreies Präparat zu erhalten.

Ein Gemenge von 325 Gewichtstheilen (1 Mol.) Lanthanoxyd und 73 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium zeigte beim Erhitzen im Glasrohr eine sich freiwillig durch die Masse fortpflanzende Glüherscheinung, die anfangs schwach, dann ziemlich lebhaft auftrat, aber doch ziemlich ruhig verlief. Mit derselben war Eintritt von Schwärzung verbunden. Die erhaltene schwarze, abfärbende Masse, ein Gemenge vom metallischem Lanthan und Magnesiumoxyd, war schwach gesintert und ziemlich oxydabel. Schon bei mässigem Erhitzen an der Luft entzündete sie sich und verglimmte zu weissem Oxyd. Mit kaltem Wasser lieferte sie schwache, mit kochendem stürmische Wasserstoffentwickelung, während das Lanthan in weisses Hydroxyd überging. Mit grosser Heftigkeit wirkte Chlorwasserstoffsäure darauf ein und es vermochte diese sogar die Entzündung einzelner Partikel herbeizuführen.

6. Ytterbium (fehlt).

---

[1]) Vergl. P. Groth, Tabellarische Uebersicht der Mineralien, Braunschweig 1882, S. 7.

B. Nebengruppe.

1. Gallium.

Das verwendete Galliumoxyd war durch Glühen von salpetersaurem Gallium erhalten worden. 188 Gewichtstheile (1 Mol.) desselben wurden mit 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium auf das Innigste gemischt, doch konnte bei der Kostbarkeit des Materials die angewendete Substanzmenge nur eine geringfügige sein. Ungefähr 0.1 g des Gemenges wurden im einseitig geschlossenen Glasrohre erst gelinde, dann stärker erhitzt. Beim beginnenden Glühen trat zischendes Geräusch, schwache Feuererscheinung und Fortschleudern der Masse ein. Das Rohr zeigte sich innerlich dunkel beschlagen, auch der darin verbliebene Rest seines Inhaltes besass dunkle, fast schwarze Farbe, liess aber weder Metallglanz noch das Vorhandensein regulinischer Metallpartikel erkennen. Jedenfalls würde, wenn man mit einer grösseren Menge hätte arbeiten können, die Reaction eine heftige gewesen sein.

2. Indium.

275 Gewichtstheile (1 Mol.) Indiumoxyd, dargestellt durch Glühen des Nitrats, und 72 Gewichtstheile (3 At.) Magnesium wurden innig zusammengerieben und 0.25 g des Gemenges im einseitig geschlossenen Glasrohre vorsichtig erhitzt. Noch vor Beginn des sichtbaren Glühens trat eine heftige, von lautem, zischendem Geräusch, nicht aber von eigentlichem Knall begleitete Verpuffung ein und unter Feuererscheinung erfolgte schussartiges Herausschleudern der Masse und Zertrümmerung des Glasrohres. Die innere Wandung der Glasrohrstücke zeigte einen ziemlich starken dunkelgrauen Beschlag, der sich unter mässig starker Wasserstoffentwickelung in Salzsäure löste. Regulinisches Indium konnte, auch mit Hilfe der Loupe, nicht an demselben wahrgenommen werden.

Frühere Untersuchungen hatten deutliche Hinweise auf die Existenz eines Indiummonoxydes ergeben;[1]) durch Erhitzung von 1 Mol. Indiumoxyd mit nur 1 Atom Magnesium liess sich ein solches jedoch nicht darstellen. Die Reaction war zwar abgeschwächt, aber noch immer kräftig und von Feuererscheinung und Rauchbildung begleitet. Das graugefärbte Product besass keine einheitliche Beschaffenheit, sondern war, wie sich deutlich erkennen liess, ein Gemenge von Oxyd und feinzertheiltem Metall.

3. Thallium.

Zur Anwendung gelangte ein Gemenge von 456 Gewichtstheilen (1 Mol.) Thalliumoxyd und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium.

---

[1]) Journal für prakt. Chemie, 102, 283.

Von demselben wurden 0.23 g in gewöhnlicher Weise im einseitig geschlossenen Glasrohr der langsam gesteigerten Erhitzung unterworfen. Hierbei konnte man deutlich den Uebergang des Thalliumoxyds in Thalliumoxydul beobachten, ohne dass Reduction eingetreten wäre.

Als man die nämliche Mischung plötzlich der vollen Hitze der Brennerflamme aussetzte, trat ein schwaches Krachen ein, man beobachtete das blitzartige Verbrennen einzelner Magnesiumpartikelchen in der entstehenden Sauerstoffatmosphäre, aber keine durchgreifende, einheitliche Reaction. Trotzdem war bis zu gewissem Grade Reduction erfolgt, denn das Glasrohr zeigte sich innerlich theils mit Tropfen von geschmolzenem Thallium, theils mit solchen von gelbem Thalliumoxydul bedeckt. Im Allgemeinen ging das Ergebniss jedoch dahin, dass das Thalliumoxyd bereits unterhalb der Temperatur, bei welcher das Magnesium einzuwirken vermag, in freien Sauerstoff und Thalliumoxydul zerfällt, letzteres aber, wenigstens bei den hier in Anwendung gekommenen Hitzgraden, keine oder doch nur eine unvollkommene Reduction erleidet.

Im Hinblick auf die Aehnlichkeit, welche das Thallium in mancher Hinsicht mit den Alkalimetallen zeigt, konnte es nicht ohne Interesse sein, die Einwirkung des Magnesiums auf kohlensaures Thalliumoxydul festzustellen. Es wurde deshalb ein Gemenge von 468 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlensaurem Thallium und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesium hergestellt und 1 g desselben im einseitig geschlossenen Glasrohr höchst vorsichtig, mit einer ganz kleinen Gasflamme erhitzt. Dabei trat nach Kurzem eine sehr heftige, von Flammen- und Rauchbildung begleitete Reaction ein, ein Theil der Mischung wurde schussartig aus der Rohrmündung herausgeschleudert, das Rohr selbst zertrümmert und namentlich in der Längsrichtung gewaltsam aufgerissen. In dem Reste des Rohrinhaltes war regulinisches Thallium nicht zu bemerken; er bildete eine graue Masse, wie auch die Innenwandung des Rohres grau beschlagen war. Während also die Hitze eines Gasbrenners nicht zu genügen scheint, die Reduction des Thalliumoxyduls durch Magnesium herbeizuführen, erfolgt diejenige des kohlensauren Thalliums ausserordentlich leicht und schon bei geringer Wärmesteigerung, vielleicht unter Mitwirkung der bei der Reduction der Kohlensäure sich entwickelnden Reactionswärme.

Im Nachstehenden möge nun eine Zusammenstellung der wesentlichsten Ergebnisse, welche die Versuche über die reducirende Einwirkung des Magnesiums auf die Oxyde der Elemente der dritten Gruppe geliefert haben, folgen:

Hauptgruppe.	Nebengruppe.
Oxyde R_2O_3.	Oxyde R_2O_3.
B 10.90. Borsäureanhydrid, wie Borax, werden beim Erhitzen mit Magnesium mit Leichtigkeit, letzterer unter Feuererscheinung und Natriumverdampfung, reducirt, doch ist das Product niemals Bor, sondern Bormagnesium von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem Verhalten gegen Säuren. Chlorwasserstoffsäure entwickelt mit Bormagnesium borhaltiges Wasserstoffgas, es entweder gänzlich oder unter Hinterlassung eines Rückstandes lösend, welcher letztere eine feste Verbindung des Bors mit dem Wasserstoff ist. Gemäss dem sauren Charakter des Bors ist die Reduction stets von der Bildung borsauren Salzes begleitet. Ein Monoxyd des Bors scheint nicht zu existiren.	—
Al 27.04. Aluminiumoxyd giebt beim Erhitzen mit Magnesium unter Aufglühen und Volumenvermehrung ein dunkelfarbiges Pulver, welches je nach der Menge des angewendeten Reductionsmittels das Aluminium entweder als feinzertheiltes Metall, oder in Gestalt einer bisher unbekannt gewesenen Oxydationsstufe, eines Monoxydes, enthält. Die Bildung der letzteren ist gemäss dem sauren Charakter des Aluminiums jederzeit begleitet von derjenigen von Magnesiumspinell.	—
Sc 43.97. Fehlt.	—

Hauptgruppe.	Nebengruppe.
—	Ga 69.90. Von ziechendem Geräusch und theilweisem Fortschleudern der Masse begleitete Reduction.
Y 88.90. Ruhig verlaufende, mit schwacher Glüherscheinung und Schwärzung der Masse verbundene, anscheinend vollkommene Reduction.	—
—	Jn 113.60. Heftig verlaufende, von Ziechen und Feuererscheinung, sowie von schussartigem Fortschleudern der Masse und Zertrümmerung des Glasrohres begleitete Verpuffung. Durch Anwendung eines beschränkten Magnesiumzusatzes lässt sich die Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe nicht herbeiführen.
La 138.00. Von ziemlich lebhafter Glüherscheinung begleitete, sonst aber ruhig verlaufende, anscheinend vollkommene Reduction.	—
Yb 172.60. Fehlt.	—
—	Tl 203.70. Zerfall des Thalliumoxyds in Oxydul und Sauerstoff noch unterhalb der zum Eintritt der Reduction erforderlichen Temperatur. Das gebildete Thalliumoxydul erleidet keine oder doch nur unvollkommene Reduction durch Magnesium, dagegen vermag dieses die Reduction des kohlensauren Thalliums sehr leicht unter Explosion zu bewirken.
Die Intensität, mit welcher Magnesium auf die Oxyde der Elemente der Hauptgruppe einwirkt, zeigt mit dem Anwachsen des Atomgewichtes eine, wenn auch nur geringe, Steigerung. Beim Bor tritt	Die reducirende Wirkung des Magnesiums auf die Oxyde der Elemente der Nebengruppe ist eine sehr heftige und steigert sich mit dem Atomgewichte. Die Ausnahme, welche das Thallium

Hauptgruppe. Nebengruppe.

die Neigung, sich mit Magnesium, beziehentlich Wasserstoff, zu verbinden, unverkennbar zu Tage, ausserdem verräth sich dessen saurer Charakter durch die gleichzeitige Bildung von borsaurem Salz. Ebenso ist die Reduction des Aluminiumoxydes, die bei Magnesiummangel nur bis zur Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe vorschreitet, von der Entstehung eines Aluminates begleitet.

macht, darf als eine nur scheinbare, in dem vorzeitigen Zerfall des Thalliumoxyds begründete angesehen werden.

Freiberg (Sachsen), den 7. März 1890.

Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

---

114. R. Abegg: Ueber Amidochrysen.

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

(Eingegangen am 13. März.)

Die Kenntniss des Chrysens und seiner bisher bekannten Derivate verdanken wir hauptsächlich den Arbeiten Liebermann's, Schmidt's und Graebe's.

Eine Lücke in der Reihe dieser Derivate bildet der Mangel jeder Amidoverbindung, was um so auffallender erscheint, als mehrere Nitroverbindungen bekannt sind.

Es lag nun nahe, durch Anwendung von Reductionsmitteln zu versuchen, aus den Nitroverbindungen die fehlenden Amidoderivate darzustellen.

Ich ging vom Mononitrochrysen $C_{18}H_{11}NO_2$ aus, das ich nach E. Schmidt[1]) darstellte, jedoch nicht aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirte, worin es sehr wenig löslich, sondern aus Nitrobenzol, von dem es in der Hitze sehr reichlich aufgenommen und beim Erkalten zum grössten Theil in schönen chromrothen Krystallen vom Schmelzpunkt 205° ausgeschieden wird.

Versuche, das Nitrochrysen mit Zinn und Salzsäure, Zink und Essigsäure oder Salzsäure zu reduciren, führten zu keinem Resultat. Mit Zinnchlorür und Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, resul-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 281.

tirte aus dem Nitrochrysen ein stickstoffreier Körper, dessen Analyse und chemisches Verhalten bis jetzt noch keinen Schluss auf seine Constitution erlaubten.

Erst die Anwendung von Jodwasserstoffsäure führte zum Ziel.

Reines Nitrochrysen, mit wenig rothem Phosphor gemengt, wurde mit so viel Jodwasserstoffsäure (1.7), dass die Mischung einen dünnen Brei darstellte, so lange in gelindem Sieden erhalten, bis die anfangs braune Farbe in ein helles Grau umgeschlagen war, was ziemlich schnell erfolgt. Das nach dem Auswaschen und Trocknen erhaltene graue Pulver, welches am Kupferdraht, wie mit Salpetersäure deutliche Jodreaction zeigte und sich als das Jodhydrat einer Basis ergab, wurde in möglichst wenig siedendem Alkohol, von dem es mit dunkelrother Farbe und violetter Fluorescenz aufgenommen wird, gelöst, heiss vom unveränderten rothen Phosphor abfiltrirt und mit concentrirtem alkoholischen Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt. Nachdem die Flüssigkeit noch kurze Zeit im gelinden Sieden erhalten, wurde sie unter Umschütteln schnell abgekühlt, wobei sich der grösste Theil der freien Base in schönen glänzenden Krystallblättchen abschied: sie ist in Alkohol viel schwerer löslich, als ihr Jodhydrat.

Nach dem Auswaschen mit wenig Alkohol und Wasser wurde die Base schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol, Benzol oder Alkohol völlig rein erhalten und schmolz constant bei 201—203° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Sie stellt je nach dem Lösungsmittel ein gelbbraunes bis braunes glänzendes Krystallpulver dar.

Die Analyse ergab, dass ein Amidochrysen vorliegt:

	Ber. für $C_{18}H_{11}NH_2$	Gefunden
C	88.89	88.89 pCt.
H	5.35	5.72 »
N	5.76	5.38 »

Die freie Base löst sich sehr leicht in heissem Nitrobenzol mit brauner Farbe, leicht in heissem Benzol und Eisessig mit gelber Farbe, weniger in Aether und Alkohol mit gelber Farbe und violetter Fluorescenz und sehr wenig in Ligroïn.

Die Base bildet ein Platindoppelsalz, welches am besten durch Versetzen ihrer concentrirten alkoholischen Lösung mit concentrirtem alkoholischem Platinchlorid in der Kälte als ein krystallinischer gelber Niederschlag erhalten wird. In der Wärme oxydirt es sich sehr leicht unter Grünfärbung.

Die Platinbestimmung ergab:

	Ber. für $(C_{18}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	21.67	21.55 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

115. Ernst Täuber: Ueber einige neue Diphenylabkömmlinge.

(Eingegangen am 12. März.)

Das Benzidin ist seit der Entdeckung der substantiven Baumwollfarbstoffe, besonders in den technischen Laboratorien, Gegenstand eifriger Bearbeitung geworden. Es sind namentlich eine grosse Anzahl von Substitutionsproducten des Benzidins neu dargestellt, oder, soweit sie schon bekannt waren, auf ihre farbstoffgebenden Eigenschaften untersucht worden, und unter diesen haben sich einige als sehr werthvoll (*o*-Tolidin, Dianisidin u. s. w.), andere (z. B. Tetrabrombenzidin, *m*-Diamidodiphensäure) als mehr oder weniger unbrauchbar für substantive Baumwollfarbstoffe erwiesen.

Von Nitroderivaten des Benzidins bekannter Constitution findet sich in der chemischen Litteratur bisher nur das *o*-Dinitrobenzidin beschrieben. Dasselbe wurde von Strakosch [1]) durch Nitrirung von Diacetbenzidin erhalten, die Angaben des Entdeckers wurden später von Brunner und Witt [2]) ergänzt bezw. berichtigt. Der daraus dargestellte Naphtionsäurefarbstoff besitzt, nach Angabe der letztgenannten beiden Forscher, starke Affinität zur Baumwollfaser, doch verbietet schon allein die schwierige Herstellungsweise des *o*-Dinitrobenzidins seine Anwendung in der Farbentechnik.

Es lag nahe, die Nitrirung des Benzidins einmal in anderer Weise, nämlich in concentrirter Schwefelsäure mit Salpetersäure zu versuchen. Anilin liefert bei der gleichen Behandlung vorwiegend *m*-Nitranilin, Dimethylanilin liefert *m*- und *p*-Nitrodimethylanilin. Beim Benzidin war eine glatte *m*-Nitrirung deshalb zu erwarten, weil hier die *p*-Stellen zu den Amidogruppen besetzt sind. Diese Erwartung wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt. Man kann auf dem bezeichneten Wege nicht allein *m*-Dinitrobenzidin, sondern merkwürdiger Weise auch *m*-Mononitrobenzidin darstellen, ebenso lässt sich *m*-Mono- und *m*-Dinitrotolidin erhalten, aber nur Dinitrodianisidin. Die Constitution ergiebt sich, wie weiter unten gezeigt wird, aus den Eigenschaften der entsprechenden Amidoverbindungen.

Abgesehen davon, dass die Darstellung einfach nitrirter Benzidine überhaupt neu und bemerkenswerth ist, bieten die genannten Nitrokörper noch ein anderes Interesse; sie bestätigen die Regel [3]), die freilich schon heute Ausnahmen aufweist (Benzidinsulfon), dass *m*-substituirte Benzidine Azofarbstoffe liefern, welche geringe oder gar keine Affinität zur Baumwollfaser besitzen, indem die Einführung einer

---

[1]) Diese Berichte V, 236.

[2]) Diese Berichte XX, 1023.

[3]) Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1877—1887, S. 494.

Nitrogruppe in *m*-Stellung zu einer Amidogruppe die Affinität zur Pflanzenfaser schwächt, die Einführung zweier Nitrogruppen in *m*-Stellung dieselbe aufhebt.

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen wurden als Rohproducte schon vor anderthalb Jahren dargestellt und auf ihre farbstoffgebenden Eigenschaften untersucht. Die reinen Nitrokörper und die entsprechenden Amidoverbindungen wurden jedoch erst später isolirt und charakterisirt. Nach Beendigung meiner bez. Untersuchungen erhielt ich durch Hrn. Dr. Otto N. Witt Kenntniss davon, dass A. Gerber in Verfolg seiner diese Berichte XXI, 746 ff. veröffentlichten Abhandlung »über Derivate des Orthotolidins« auch *m*-Dinitrotolidin dargestellt hat. Gerber beweist in seiner kürzlich erschienenen Doctor-Dissertation die Constitution dieser Verbindung und giebt an, dass die aus ihr gewonnenen Tetrazofarbstoffe nur sehr geringe Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. Ich sehe daher von der Beschreibung des *m*-Dinitrotolidins ab und beschränke mich für heute auf die beiden *m*-Nitro- und die beiden *m*-Amidobenzidine, indem ich mir das Mononitrotolidin und das Dinitrodianisidin, sowie deren Reductionsproducte für eine spätere Mittheilung reservire.

m-Dinitrobenzidin.

Man trägt 28.2 g ($^1/_{10}$ Mol.) reines Benzidinsulfat unter Umrühren in 300 g destillirte Schwefelsäure ein. Tritt keine vollständige Lösung ein, so führt man dieselbe durch gelindes Erwärmen (auf 50—60°) herbei und kühlt dann die klare Lösung wieder auf 10—20° ab. Weiter darf die Abkühlung nicht getrieben werden, da dann wieder Benzidinsulfat ausgeschieden wird, das sich der Reaction entziehen würde. Nun trägt man langsam bei obiger Temperatur 20.2 g ($^2/_{10}$ Mol.) Kalisalpeter ein und rührt nach beendetem Eintragen noch einige Stunden um. Man giesst dann die Reactionsmasse in die 3 fache Menge Wasser, filtrirt von dem ausgeschiedenen gelbbraunen Niederschlage, welcher bei gut geleiteter Reaction nur gering sein darf, ab und übersättigt das Filtrat mit Soda oder Ammoniak. Den abfiltrirten bräunlich gelben Niederschlag löst man in heisser verdünnter Salzsäure, kocht die Lösung mit Thierkohle und fällt dann wieder die Nitrobase mit Ammoniak. Die so gewonnene Base wird getrocknet und wiederholt aus Alkohol krystallisirt. Erst erhält man nur undeutlich krystallinische Ausscheidungen, später erscheinen gelbe Blätter, deren Schmelzpunkt bei 214° liegt und durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr verändert wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_4$
H	4.1	3.65 pCt.
C	52.64	52.55 »

m-Dinitrobenzidin löst sich in verdünnten Mineralsäuren auf. Das schwefelsaure Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Es sei bemerkt, dass die Reinigung des *m*-Dinitrobenzidins mit erheblichen Verlusten verknüpft ist.

Für die Darstellung von Azofarbstoffen kann man das Rohproduct direct verwenden. Man wäscht den durch Fällen der verdünnten Reactionsmasse mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag sorgfältig aus, bestimmt den Trockengehalt der Paste und diazotirt gewogene Mengen derselben mit Salzsäure und Natriumnitrit. Die erhaltene Tetrazoverbindung combinirt man in bekannter Weise mit Amidosulfosäuren, Phenolen u. s. w.

Die resultirenden Farbstoffe haben, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, keine Affinität zur Baumwollfaser; über ihre Nüance ist folgendes zu sagen:

Die Nitrogruppen machen die rothen Naphtylaminsulfosäurefarbstoffe blaustichiger, die blauen Naphtolsulfosäurefarbstoffe werden nach roth hin verändert, während die gelben Farbstoffe der Salicylsäure in der Nuance wenig beeinflusst werden.

m-Mononitrobenzidin.

Wendet man bei der Nitrirung des Benzidins in der oben beschriebenen Weise nur die Hälfte Kalisalpeter an, so scheidet sich aus dem verdünnten Reactionsproduct beim Erkalten ein krystallisirtes Salz aus. Dieses in sehr guter Ausbeute entstehende Salz ist das schwefelsaure Mononitrobenzidin. Dasselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle leicht rein erhalten und stellt dann schwach gelblich gefärbte Kryställchen dar. Sie enthalten Krystallwasser, das aber durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure überhaupt nicht, durch Trocknen bei höherer Temperatur nicht ohne geringe Zersetzung (Braunfärbung) des Salzes entfernt werden kann. Der Schwefelsäuregehalt des im Vacuum getrockneten Präparates entspricht der Zusammensetzung

$$2(C_{12}H_{11}N_3O_2, H_2SO_4) + H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2SO_4	29.1	29.16 pCt.

Das Salz ist in heissem Wasser viel leichter löslich als Benzidinsulfat und in kaltem Wasser schwerer löslich als *m*-Dinitrobenzidinsulfat, so dass es durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht von etwaigen Beimengungen an Benzidin und *m*-Dinitrobenzidin befreit werden kann.

Löst man reines schwefelsaures *m*-Mononitrobenzidin in heissem Wasser auf und giebt überschüssiges Ammoniak zur Lösung, so fällt

die Nitrobase gewöhnlich zunächst ölig aus, erstarrt aber bald zu einer rothen, krystallinischen Masse. Hat man zum Lösen des Salzes sehr viel Wasser angewendet, so bleibt beim Zusatz von Ammoniak zur heissen Lösung diese zunächst klar und beim langsamen Erkalten erscheint die Nitrobase in langen, rothen, der Chromsäure in Farbe und Oberflächenglanz ähnlichen Nadeln. Dieselben besitzen den Schmelzpunkt 143° und die der Formel $C_{12}H_{11}N_3O_2$ entsprechende Zusammensetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_2$
H	5.2	4.8 pCt.
C	63.0	62.9 »
N	18.7	18.3 »

In der Nuance sowohl, wie auch in der Affinität zur Baumwollfaser stehen die daraus gewonnenen Azofarbstoffe in der Mitte zwischen den Benzidin- und den *m*-Dinitrobenzidinfarbstoffen.

m-Diamidobenzidin.

Krystallisirtes *m*-Dinitrobenzidin wurde in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt. Durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen wurde ein fast weisses, salzsaures Salz gewonnen. Das Salz wurde nochmals in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, stark eingedampft und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten fiel das salzsaure *m*-Diamidobenzidin als weisses, krystallinisches Pulver aus. Die Salzsäurebestimmung hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_4,4HCl$
HCl	40.45	40.55 pCt.

Giesst man seine warme, wässrige Lösung in überschüssiges, starkes Ammoniak und lässt kurze Zeit stehen, so krystallisirt die Base in benzidinähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 165° unvollständig aus. Lässt man länger stehen, so tritt Dunkelfärbung der Lösung und harzige Ausscheidung ein, so dass diese Art der Reinigung mit grossem Verlust verknüpft ist.

Das Diamidobenzidin charakterisirt sich durch das Ausbleiben einer Reaction mit Orthodiketonen und dadurch, dass es mit salpetriger Säure sowie mit Diazochloriden braune Farbstoffe liefert (Vesuvin- und Chrysoidinreaction) als eine *m*-Verbindung. Die Salze, auch das schwefelsaure Salz, sind in Wasser unschwer löslich.

Die Base gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_4$
H	6.8	6.5 pCt.
C	66.98	67.3 »

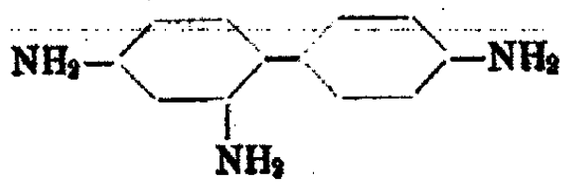
m-Monoamidobenzidin.

m-Mononitrobenzidin wurde wie die Dinitroverbindung reducirt und auch hier wurde ein weisses, krystallinisches, salzsaures Salz erhalten, das den berechneten Salzsäuregehalt besass.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{13}N_3$, 3 H Cl
HCl	35.4	35.5 pCt.

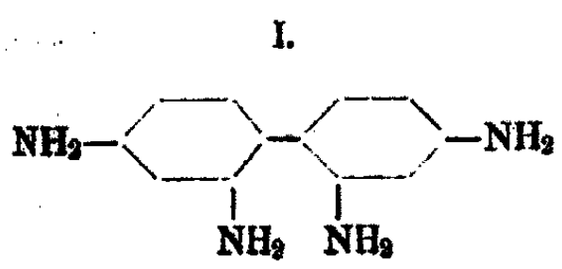
Durch Einrühren der warmen wässrigen Lösung des Salzes in starke Ammoniakflüssigkeit wurde eine Lösung der Base erhalten, die bei der freiwilligen Verflüchtigung des Ammoniaks lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 134° ausschied. Das Amidoproduct charakterisirt sich gleichfalls durch die Vesuvin- und Chrysoidinreaction als *m*-Verbindung.

Was die Constitution der beschriebenen Körper anbelangt, so ist die des Monoamidobenzidins sicher diese:

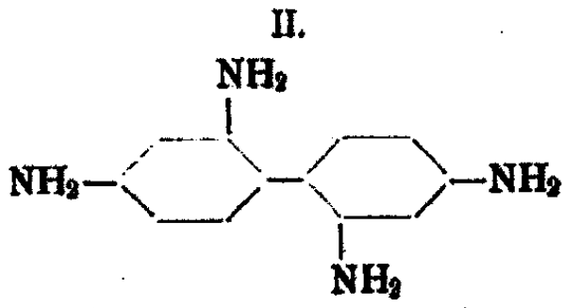


Für das Diamidobenzidin aber kommen folgende zwei Formelbilder in Betracht:

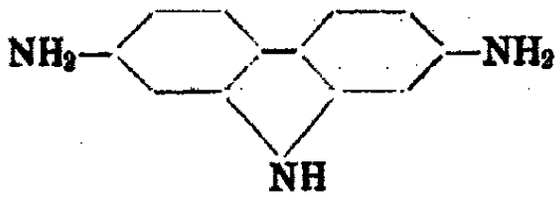
I.



II.



Wäre Formel I die richtige, so würde man durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck Ammoniakabspaltung und die Entstehung eines Diamidocarbazols,



zu erwarten haben.

Da dahin zielende Versuche bisher ohne Erfolg waren, so gebe ich vorläufig Formel II den Vorzug.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PARIS
ORSAY

116. Emil Fischer: Synthese des Traubenzuckers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. März.)

Die *d*-Mannose, deren Synthese vor Kurzem beschrieben wurde[1]), ist mit dem Traubenzucker stereo-isomer[2]). Da beide Zucker bei der Einwirkung von Phenylhydrazin das gleiche Osazon liefern, so beruht ihre Verschiedenheit, bei Zugrundelegung der Le Bel-van 't Hoff'schen Betrachtungsweise, auf der Asymmetrie des in der nachfolgenden Formel

$$CHO.\overset{as_1}{C}HOH.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH$$

mit dem Zeichen as_1 markirten Kohlenstoffatoms[3]). Leider sind die Methoden, welche wir für die Verwandlung stereo-isomerer Verbindungen ineinander kennen, bei den so leicht veränderlichen Zuckerarten selbst nicht anwendbar.

Viel bequemer ist die experimentelle Behandlung der zugehörigen Säuren. Ich habe deshalb die letzteren für den Versuch gewählt und mich dabei von folgender Betrachtung leiten lassen:

In der Mannose und der Mannonsäure ist höchst wahrscheinlich das zuvor als as_1 bezeichnete Kohlenstoffatom nicht optisch wirksam, sondern spielt eine ähnliche Rolle wie die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Traubensäure. Dafür sprechen folgende gewichtige Gründe:

1. In der Lävulose, welche die Ketongruppe enthält, hat gerade dieses Kohlenstoffatom seine Asymmetrie eingebüsst. Durch Reduction lässt sich nun die Lävulose sehr leicht in Mannit verwandeln. Das Kohlenstoffatom der Ketongruppe wird dadurch wieder asymmetrisch. Da nun aber bei einer derartigen Entstehung von asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Synthese nach der bisherigen Erfahrung immer die beiden optischen Modificationen zu gleicher Zeit gebildet werden (ich erinnere nur an die Reduction der Brenztraubensäure zu inactiver Milchsäure[4]), so folgt daraus, dass auch in dem Mannit und der Mannonsäure das Kohlenstoffatom as_1 optisch unwirksam ist.

2. Die der Mannonsäure optisch entgegengesetzte Arabinosecarbonsäure entsteht aus Arabinose durch Anlagerung von Blausäure. Dabei wird das Kohlenstoffatom der im Zucker enthaltenen Aldehydgruppe asymmetrisch. Da dieses aber wiederum durch die Synthese

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 370.
[2]) Diese Berichte XXII, 374.
[3]) Diese Berichte XXII, 375.
[4]) J. Wislicenus: Ann. Chem. Pharm. 126, 227.

bewirkt wird, so gilt auch hier der Schluss, dass das in der Formel der Arabinose-carbonsäure

$$CO\,OH\,.\,CH\,OH\,.\,CH\,OH\,.\,CH\,OH\,.\,CH\,OH\,.\,CH_2\,OH$$
$$as_1$$

wieder mit as_1 bezeichnete Kohlenstoffatom optisch unwirksam ist. Das Gleiche muss mithin auch für die Mannonsäure angenommen werden.

Die Mannonsäure kann sich also zur Gluconsäure verhalten entweder wie die Traubensäure zu einer der beiden activen Weinsäuren, oder wie die Traubensäure zur Mesoweinsäure. Im ersteren Falle würde es möglich sein, die Mannonsäure in Gluconsäure und eine zweite isomere Verbindung zu spalten. Im zweiten Falle war mehr Aussicht vorhanden, die Umwandlung der beiden Säuren ineinander bei höherer Temperatur zu bewirken.

Die Spaltung der *d*-Mannonsäure habe ich bisher vergeblich vergeblich versucht. Besonders geeignet dafür erschien das Cinchoninsalz, welches in Alkohol recht leicht löslich ist, während das gluconsaure Cinchonin sich selbst in heissem Alkohol ziemlich schwer löst. Aber alle Variationen der Krystallisation führten nicht zum Ziele, dagegen ist mir die Verwandlung beider Säuren in einander durch Erhitzen mit Chinolin gelungen. Ich wählte diese tertiäre Base, um die Bildung von amidartigen Producten zu verhindern. Sie bietet ausserdem den Vortheil, dass sie mit den Säuren ein flüssiges Gemisch giebt und wieder leicht von denselben getrennt werden kann. Jede der Säuren liefert beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° ein Gemisch von beiden, gerade so wie Traubensäure und Mesoweinsäure beim Erhitzen mit Wasser.

In dem Gemisch ist die Mannonsäure nach der Entfernung des Chinolins leicht zu erkennen, weil sie beim Abdampfen in das schön krystallisirende Lacton übergeht. Für die Isolirung der Gluconsäure war dagegen eine besondere Trennungsmethode nöthig. Ich habe dieselbe in der verschiedenen Löslichkeit der Brucinsalze gefunden.

Verwandlung der Gluconsäure in Mannonsäure.

Reiner gluconsaurer Kalk wurde genau mit Oxalsäure zersetzt und die wässrige Lösung der Gluconsäure zum Syrup verdampft. Dieses Product, ein Gemisch von Gluconsäure und ihrem Lacton, welches aber noch soviel Wasser enthielt, um das letztere in Säure zurückzuverwandeln, wurde mit der doppelten Menge Chinolin im Oelbade erhitzt, so dass nach dem Verdampfen des überschüssigen Wassers die Temperatur des Gemisches 40 Minuten auf 140° blieb. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkel, aber ohne dass eine erhebliche Zersetzung der darin enthaltenen Säuren eintritt. Zur Entfernung des Chinolins wird dieselbe mit Wasser und überschüssigem reinem Barythydrat versetzt und mit

Wasserdampf destillirt. Nachdem dann der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt ist, hinterlässt die mit Thierkohle entfärbte Flüssigkeit beim Eindampfen einen Syrup. Der letztere erstarrte nach einigen Tagen zum Theil krystallinisch. Die Krystalle, durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit, liefern beim Waschen mit Alkohol und späterem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reines d. Mannonsäurelacton, welches durch den Schmelzpunkt und das specifische Drehungsvermögen identificirt wurde.

Da bei der Reinigung des Lactons eine erhebliche Menge verloren geht, so diente für die Bestimmung der Ausbeute das Brucinsalz. Dasselbe wurde aus dem Gemische der beiden Säuren in derselben Weise dargestellt, wie bei dem nachfolgenden Versuche. 5 g Gluconsäure gaben 5.8 g mannonsaures Brucin. Das entspricht 1.9 g Mannonsäure oder 38 pCt. der angewandten Gluconsäure.

Verwandlung der *d*-Mannonsäure in Gluconsäure.

Dieselbe gelingt genau unter denselben Bedingungen, wie die zuvor beschriebene umgekehrte Ueberführung der Mannonsäure in Gluconsäure. Offenbar stellt sich also beim Erhitzen je einer der beiden Säuren mit Chinolin ein Gleichgewichtszustand ein. Für den Versuch diente ganz reines d. Mannonsäurelacton.

20 g desselben wurden mit 5 g Wasser und 40 g Chinolin in einem auf 150—155° erhitzten Oelbade erwärmt. Als nach 20 Minuten aus der klaren Mischung das überschüssige Wasser verdampft war, wurde die Temperatur der Flüssigkeit selber während 40 Minuten auf 140° gehalten. Dieselbe färbt sich dabei dunkel und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie wurde ohne Isolirung der Krystalle mit einer Lösung von 40 g krystallisirtem Barythydrat versetzt, dann bis zur völligen Vertreibung des Chinolins mit Wasserdampf destillirt, nun mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das gelbe Filtrat auf etwa 150 ccm eingedampft. Zur Abscheidung der Mannonsäure muss jetzt das Säuregemisch in das Brucinsalz verwandelt werden. Man kocht deshalb die wässerige Lösung ½ Stunde mit 60 g Brucin, welches völlig gelöst wird. Beim längeren Stehen in der Kälte fällt das überschüssige Brucin zum grösseren Theil krystallinisch aus. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Krystallisation des mannonsauren Brucins verdampft und noch heiss in die 25fache Menge kochenden absoluten Alkohols eingegossen. Sofort beginnt die Krystallisation des mannonsauren Salzes, welches in absolutem Alkohol fast unlöslich ist und die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Das Salz wird nach etwa 15 Minuten heiss abfiltrirt. Seine Menge betrug 40 g, das entspricht 12 g Lacton oder 60 pCt. der angewandten Menge.

Das alkoholische Filtrat wird verdampft, der rückständige Syrup in Wasser gelöst und mit 20 g krystallisirtem Barythydrat zersetzt.

Das ausfallende Brucin erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch. Um den in Lösung gebliebenen Theil der Base zu entfernen, wird das wässerige Filtrat wieder zum Syrup verdampft und mit heissem Alkohol behandelt. Dabei geht das Brucin in Lösung, während die Barytverbindungen zurückbleiben. Letztere werden wieder in Wasser gelöst, der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt und die Lösung mit etwas Thierkohle behandelt. Das Filtrat enthält die Gluconsäure, welche zunächst zur Reinigung in das Phenylhydrazid verwandelt wurde.

Zu dem Zwecke wurde die auf 30ccm verdampfte Flüssigkeit mit 3 g Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten fiel das Hydrazid krystallinisch aus; mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen war dasselbe nahezu rein und wog 2.5 g. Das Filtrat gab beim Einengen eine zweite Krystallisation von 0.7 g Hydrazid. Die Gesammtausbeute an Hydrazid beträgt also 16 pCt. des angewandten Mannonsäurelactons, und da die Hydrazidbildung keineswegs quantitativ verläuft, sondern nach früheren Versuchen [1]) im besten Falle 80 pCt. der Theorie liefert, so darf man annehmen, dass mindestens 15 pCt. des Mannonsäurelactons in Gluconsäure verwandelt wurden. Wahrscheinlich ist aber die Menge derselben beträchtlich grösser, da die umständliche Isolirung der Säure mit erheblichen Verlusten verknüpft ist.

Das Hydrazid wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle in völlig farblosen, glänzenden Blättchen erhalten, welche alle Eigenschaften des Gluconsäurephenylhydrazids zeigten. Das Präparat schmolz, gerade so wie früher beobachtet wurde [2]), beim raschen Erhitzen gegen 200°, während der Schmelzpunkt des Mannonsäurephenylhydrazids unter den gleichen Bedingungen bei 214—216° liegt.

Zur weiteren Identifizirung wurde das Hydrazid endlich nach der früher beschriebenen Methode [3]) in das Kalksalz verwandelt, das letztere schied sich aus der sehr concentrirten Lösung beim mehrstündigen Stehen in sehr feinen Nadeln ab, welche in den bekannten blumenkohlähnlichen Aggregaten aus der Flüssigkeit herauswuchsen. Die Art der Krystallisation ist für den gluconsauren Kalk recht characteristisch und ermöglicht seine Unterscheidung von dem Salze der Mannonsäure.

Für die Analyse wurde das Salz nochmals aus Wasser umkrystallisirt und bei 105° bis zum constanten Gewichte getrocknet.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2730.

[2]) Diese Berichte XXII, 2730.

[3]) loc. cit.

Die Zahlen führen zu der Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$. Genau dasselbe Resultat gab die Analyse von gluconsaurem Kalk, welcher aus Traubenzucker gewonnen und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt war.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$	Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$
C	33.49	32.14 pCt.
H	5.12	5.36 »
Ca	9.3	8.93 »

	Gefunden für Salz synthetisch		Gefunden für Salz aus Traubenzucker
C	32.23	—	32.22 pCt.
H	5.52	—	5.42 »
Ca	8.96	9.10	8.93 »

Dieses Resultat steht in Einklang mit der Angabe von Herzfeld über die Zusammensetzung des Salzes, während Kiliani[1]) dasselbe wasserfrei erhielt.

Auch in optischer Beziehung verhielt sich das synthetische Product gerade so wie gluconsaurer Kalk.

Ein anderer Theil des synthetischen Hydrazids wurde in das Barytsalz verwandelt. Dasselbe zeigte ebenfalls alle Eigenschaften des gluconsauren Baryts.

Endlich habe ich noch von der synthetisch gewonnenen Säure das Cinchoninsalz dargestellt. Es zeigte denselben Schmelzpunkt 187° und die geringe Löslichkeit in Alkohol, sowie die characteristische Krystallform des gluconsauren Salzes.

Man kann nach alledem die Identität der synthetisch gewonnenen Säure mit der Gluconsäure nicht mehr bezweifeln.

Die hier beschriebene Umwandlung der Mannonsäure in Gluconsäure kann zweifellos in mannigfacher Weise variirt werden. Sie gelingt z. B., wie ich schon vorläufig angegeben habe[2]), auch bei höherer Temperatur bei 170°; nur tritt dabei ein Verlust durch eine secundäre Zersetzung der Säure ein. Man wird ferner dasselbe Resultat bei Anwendung anderer Basen erhalten und endlich lässt sich das gleiche auch bei niederen Temperaturen erreichen. So habe ich beobachtet, dass schon bei der Darstellung von mannonsaurem Brucin durch Kochen des Lactons mit überschüssigem Brucin in wässriger Lösung eine allerdings recht kleine Menge von Gluconsäure entsteht. Dieselbe bleibt bei der Abscheidung des mannonsauren Salzes durch absoluten Alkohol in Lösung und kann nach den zuvor beschriebenen Methoden isolirt werden.

[1]) Kiliani, Ann. Chem. Pharm. 205, 184 und diese Berichte XVII, 1299.
[2]) Diese Berichte XXIII, 394.

Verwandlung der Gluconsäure in Traubenzucker.

Dieselbe gelingt sehr leicht in kalter saurer Lösung mit Natriumamalgam. Für den Versuch diente Gluconsäure, welche aus dem reinen Kalksalz durch Zersetzen mit Oxalsäure gewonnen war.

Die wässerige Lösung der Säure wird zunächst auf dem Wasserbade zum dicken Syrup eingedampft, um möglichst viel Säure in ihr Lacton zu verwandeln. Völlig gelingt diese Ueberführung nicht, auch ist die Isolirung des Lactons ziemlich schwierig. Der Syrup scheidet erst bei mehrtägigem Stehen eine reichliche Menge von sehr feinen Nadeln ab, welche höchst wahrscheinlich das Lacton sind, und welche ich später genauer beschreiben werde.

Für die Reduction wurde der Syrup in 9 Theilen Wasser gelöst, die Flüssigkeit bis zum Gefrieren abgekühlt, mit einer kleinen Menge Schwefelsäure versetzt und dann Natriumamalgam in kleinen Partieen zugegeben. Beim Schütteln wird dasselbe sehr rasch verbraucht und der Wasserstoff völlig fixirt. Durch häufigen Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure muss die Reaction dauernd sauer gehalten werden. Als die achtfache Menge des Syrups an Natriumamalgam eingetragen war, wurde wenig Wasserstoff mehr absorbirt und deshalb die Operation unterbrochen.

Die Ausbeute an Zucker ist hier nicht so gut, wie bei der Mannonsäure und Arabinosecarbonsäure; höchst wahrscheinlich deshalb, weil die Gluconsäure nur unvollständig in das Lacton übergeht und gerade die Lactonbildung so wichtig für die in Frage stehende Reduction der Säuren ist.

Für die Isolirung des Zuckers wurde die Lösung schwach alkalisch gemacht, filtrirt, dann genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfates verdampft und in viel heissen absoluten Alkohol eingegossen.

Die ausfallenden Natronsalze müssen wieder in wenig Wasser gelöst und in der gleichen Weise behandelt werden, bis die Krystallmasse keinen Zucker mehr enthält. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösungen bleibt ein Syrup, welcher neben Traubenzucker noch organische Natronsalze enthält. Die völlige Reinigung des Zuckers ist nicht ganz leicht; sie gelingt aber durch Auskochen des Syrups mit grossen Mengen absoluten Alkohols. Wird das alkoholische Filtrat stark eingeengt, so fällt in der Kälte nochmals eine kleine Menge Natronsalz aus und dann liefert die Lösung auf wiederholten vorsichtigen Zusatz von kleinen Mengen Aether beim längeren Stehen reinen krystallisirten, wasserfreien Traubenzucker. Derselbe gab folgende Reactionen:

Er schmolz gerade so wie die Kontrollprobe von reiner Dextrose zwischen 140—146°.

Seine concentrirte wässerige Lösung gab mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte keinen Niederschlag, in der Hitze dagegen reines *d*-Phenylglucosazon.

Seine zweiprocentige Lösung drehte unmittelbar nach der Auflösung der Krystalle in 1 Dcm.-Rohr 1.94° nach rechts, nach 18 Stunden war die Drehung auf 1.04° zurückgegangen. Die letzte Zahl würde einer specifischen Drehung von + 52.0° entsprechen. Die Differenz mit der specifischen Drehung des reinen Traubenzuckers + 52.7 liegt bei der angewandten verdünnten Lösung innerhalb der Versuchsfehler.

Endlich lieferte der Zucker beim Erhitzen mit Diphenylhydrazin in alkoholischer Lösung das sehr charakteristische Dextrosediphenylhydrazon. Die letztere Verbindung schmilzt bei 162—163°, krystallisirt aus heissem Wasser sehr leicht in farblosen, glänzenden Prismen und ist für die Erkennung der Dextrose sehr geeignet [1]).

Man ist also jetzt im Stande, vom Glycerin und sogar vom Formaldehyd bis zum Traubenzucker zu gelangen. Allerdings ist der Weg recht lang und es erscheint gewiss sehr wünschenswerth, denselben durch einfachere Methoden zu kürzen.

Wie dieses Resultat für die theoretische Betrachtung des Assimilationsprocesses der Pflanzen verwerthet werden kann, bedarf keiner weiteren Erörterung; aber die Entscheidung darüber, ob die so einfache und wahrscheinlich klingende Baeyer'sche Hypothese der Wirklichkeit entspricht, kann doch meines Erachtens nur durch den physiologischen Versuch getroffen werden.

Die Methode, welche von der Mannonsäure zur Gluconsäure führt, lässt sich unzweifelhaft auch auf die anderen Säuren der Zuckergruppen anwenden. Ich werde diese Versuche sofort in Angriff nehmen und hoffe, dadurch vor Allem aus der Arabinosecarbonsäure die optischen Antipoden der Gluconsäure und des Traubenzuckers zu gewinnen.

Bei diesen Versuchen bin ich ebenfalls von Hrn. Dr. J. Hirschberger unterstützt worden, wofür ich demselben herzlichen Dank sage.

---

[1]) Die Verbindung wird nächstens von Hrn. Rudolph Stahel ausführlich beschrieben werden.

117. Karl König: Ueber die α-Oxynaphtoëmonosulfosäure.

[Eingegangen am 13. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

In Folgendem will ich die bezüglich der α-Oxynaphtoëmonosulfosäure [1]) im Verlaufe meiner Untersuchungen gewonnenen Resultate mittheilen.

Bemerkenswerth ist an der α-Oxynaphtoësulfosäure die leichte Abspaltbarkeit nicht allein ihres Carboxyls, sondern auch ihrer Sulfogruppe. Schon beim Kochen dieser Säure mit verdünnter Schwefelsäure entstehen reichliche Mengen von α-Naphtol. Daher misslangen Versuche, welche bezweckten, durch Erhitzen der Säure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr, das Carboxyl allein abzuspalten, indem dabei ebenfalls die Sulfogruppe austrat und quantitativ Schwefelsäure und α-Naphtol gebildet wurde. Die Salze der α-Oxynaphtoësulfosäure sind dagegen beständiger als die freie Säure. Durch Erhitzen des gut getrockneten sauren Natriumsalzes für sich im Rohr auf 180° erhält man daher das Natriumsalz der entsprechenden Naphtolsulfosäure.

Einwirkung von Salpetersäure auf α-Oxynaphtoëmonosulfosäure.

Salpetersäure wirkt auf α-Oxynaphtoëmonosulfosäure äusserst leicht ein. Beim gelinden Erwärmen mit verdünnter überschüssiger Salpetersäure entsteht unter Kohlensäureentwicklung sehr glatt Dinitronaphtol, und zwar das als Martiusgelb bekannte vom Schmelzpunkt 138°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(OH)(NO_2)_2$
C	51.63	51.26 pCt.
H	2.93	2.57 »
N	12.52	12.00 »

Es wird also hierbei sowohl die Carboxyl-, als auch die Sulfogruppe abgespalten. Versucht man durch gelinderes Nitriren nur eine Nitrogruppe in die α-Oxynaphtoësulfosäure einzuführen, so geschieht die Nitrirung auch hier nur unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe. Es wurde in diesem Falle so verfahren, dass man zu der in der fünffachen Menge Eisessig suspendirten α-Oxynaphtoësulfosäure nach und nach die berechnete Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.48, welche mit ihrem 4fachen Volumen Eisessig vermischt war, hinzufügte und bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen liess. Ohne Gasentwicklung löste sich hierbei die α-Oxynaphtoësulfosäure langsam auf. Durch Eintragen der Lösung in Eiswasser wurde

[1]) Diese Berichte XXII, 787.

die Nitrooxynaphtoësäure, und zwar in nahezu quantitativer Ausbeute, gefällt. Die Analyse der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten exsiccatortrocknen Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(OH)(COOH)(NO_2)$
C	56.78	56.64 pCt.
H	3.53	3.01 »
N	6.73	6.03 »

Diese Säure ist mit der von Burkard [1]) aus α-Oxynaphtoësäure erhaltenen und von diesem als p-Nitronaphtolcarbonsäure erkannten Säure identisch. Durch Erhitzen derselben mit Wasser im Rohr auf 150° wurde nämlich p-Nitronaphtol vom Schmelzpunkte 164°, und aus diesem durch Reduction p-Amidonaphtol erhalten, welches durch die Oxydation zu α-Naphtochinon identificirt wurde. Bei Darstellung dieser Nitrosäure nach Burkard durch Nitriren der α-Oxynaphtoësäure erfolgt übrigens der Eintritt der Nitrogruppe bei weitem nicht so glatt, als im obigen Falle, es entsteht vielmehr dabei stets noch o-Nitronaphtol und Dinitronaphtol.

Der so glatte Verlauf der Nitrirung der α-Oxynaphtoëmonosulfosäure berechtigt zu der Annahme, dass die Nitrogruppe unter Verdrängung der Sulfogruppe unmittelbar an die Stelle der Letzteren tritt, ebenso wie bei stärkerer Nitrirung auch die Carboxylgruppe durch die zweite Nitrogruppe verdrängt wird [2]). Demgemäss muss die Sulfogruppe in demselben Kern in der Parastellung zum Hydroxyl angenommen werden, womit auch ihre leichte Abspaltbarkeit übereinstimmt.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf α-Oxynaphtoëmonosulfosäure.

Nach der gewöhnlichen Anschauung dürfte nun die α-Oxynaphtoëmonosulfosäure, da die Orthostellung zum Hydroxyl, gemäss ihrer Darstellung aus α-Oxynaphtoësäure, durch die Carboxylgruppe, die Parastellung durch die Sulfogruppe besetzt ist, analog der α-Naphtol-2, 4-Disulfosäure, nicht im Stande sein, Azofarbstoffe zu liefern. Dagegen fand ich umgekehrt, dass Azofarbstoffe sich aus der α-Oxynaphtoësulfosäure sehr leicht bilden. Dasselbe zeigt ein seither und unabhängig von mir seitens der Firma Dahl & Co. in Barmen auf Herstellung von Azofarbstoffen aus einer mit der Meinigen identischen Sulfonaphtolcarbonsäure genommenes Patent [3]). Daher war es von Interesse, diese Azofarbstoffe näher zu untersuchen.

---

[1]) Burkard, Dissertation. Basel 1889. Schmitt und Burkard, diese Berichte XX, 2700, woselbst irrthümlich als Metanitroverbindung bezeichnet.

[2]) Bender, diese Berichte XXII, 994.

[3]) D. R.-P. 51715.

In bekannter Weise wurde aus Diazobenzollösung und der Säure der Azokörper dargestellt. Der Farbstoff bildet sich augenblicklich, doch ist es zweckmässig, ungefähr drei Stunden zu warten, bevor man den in kaltem Wasser nicht sehr löslichen Farbstoff abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, besser noch aus ungefähr 50-procentiger Essigsäure, wird derselbe in wohlgebildeten rothen Nadeln von prachtvoll grünlich goldigem Metallglanze erhalten.

Die Analyse führte zu der überraschenden Thatsache, dass dieser Farbstoff das Natriumsalz einer Benzolazo-α-naphtolsulfosäure ist, dass daher bei seiner Bildung aus Diazobenzol und der α-Oxynaphtoësulfosäure die Carboxylgruppe durch die eintretende Diazogruppe glatt abgespalten wird. Es wurden aus dem bei 110° getrockneten Körper folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5\langle^{OH}_{N_2C_6H_5}_{SO_3Na}$
N	8.12	8.02 pCt.
S	9.12	9.15 »
Na	6.40	6.58 »

Bei der Reduction des Farbstoffes mittelst Zinnchlorürs und Salzsäure (angewendet wurden auf 1 Theil Farbstoff 1.5 Theil Zinnsalz und 3 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.19) krystallisirte aus der entfärbten, in der Hitze klaren, Lösung beim Erkalten das Reductionsproduct in hübschen, farblosen, oft sternförmig gruppirten, Nadeln heraus. Unmittelbar nach dem Erkalten wurde dieser Körper auf das Saugfilter gebracht und dort erst mit Wasser, bis dasselbe zinnfrei ablief, dann mit Alkohol gewaschen. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur durch freiwilliges Verdunstenlassen des Alkohols getrocknet, wurde der Amidokörper nahezu farblos erhalten. Die Analyse erwies ihn als Amidonaphtolsulfosäure. Dieselbe enthält lufttrocken 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 100° unter Zerfall der Nadeln und leichter Graufärbung der Substanz entweicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5\langle^{OH}_{NH_2}_{SO_3H} + H_2O$
H_2O	7.01	7.00 pCt.
N	5.41	5.46 »

Die Schwefelbestimmung wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5\langle^{OH}_{NH_2}_{SO_3H}$
S	13.39	13.41 pCt.

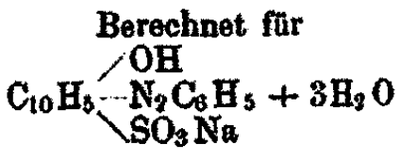
Diese Amidonaphtolsulfosäure ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen in Alkalien, besonders die ammoniakali-

schen, färben sich sehr schnell tiefgrün, welche Färbung beim Ansäuern in roth umschlägt.

Die Vergleichung des durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die α-Oxynaphtoëmonosulfosäure entstandenen Farbstoffes mit dem Benzolazofarbstoffe der α-Naphtol-α-Sulfosäure 1.4 (Säure von Nevile und Winther) ergab die vollkommene Identität beider Farbstoffe.

Die Untersuchung des Farbstoffes der α-Naphtol-α-Sulfosäure wurde mir durch die freundliche Antheilnahme des Hrn. Dr. Otto N. Witt, welcher mir auch diesen Farbstoff, ein technisches Product der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin, gütigst zur Verfügung stellte, wesentlich erleichtert, wofür ich genanntem Herrn zu lebhaftem Danke verpflichtet bin.

Der technische Farbstoff aus der α-Naphtol-α-Sulfosäure konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser stets nur in Form kleiner Blättchen, die den schönen Nadeln des Farbstoffs aus der Sulfocarbonsäure durchaus unähnlich sahen, erhalten werden. Doch rührte dieses von geringen, hartnäckig anhaftenden, Beimengungen her, die folgendermaassen beseitigt werden konnten. Zur Ueberführung etwa vorhandener Kalksalze in Natriumsalz wurde die wässrige Lösung unter Zusatz von etwas Soda kurze Zeit gekocht und der Farbstoff nach dem Filtriren mit möglichst wenig Kochsalzlösung heiss gefällt. Darnach wurde der Farbstoff mit einer zur Lösung ausreichenden Menge ungefähr 50procentiger Essigsäure anhaltend gekocht, wobei unter Harzabscheidung die anfänglich tiefdunkle Farbe der Lösung erheblich heller wurde. Nach dem Filtriren wurde wieder heiss ausgesalzen. Nach dreimaliger Wiederholung des Kochens mit Essigsäure wurde der Farbstoff nach weiterem Umkrystallisiren in Nadeln erhalten, welche von denen meines Farbstoffes nicht mehr zu unterscheiden waren. Auch die Auslöschungsrichtung zwischen gekreuzten Nikols fällt bei beiden genau mit der Längsrichtung der Nadeln zusammen. Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgende Resultate:

	Gefunden Farbstoff aus α-Oxynaphtoë-sulfosäure		Gefunden Farbstoff aus α-Naphtol-α-Sulfosäure		Berechnet für 
	I.	II.	I.	II.	
H_2O	12.87	12.87.	12.75	12.86	13.36 pCt.

Jede Krystallwasserbestimmung ist aus einer für sich besonders krystallisirten Menge ausgeführt worden. Der übereinstimmend gefundene Fehlbetrag von ungefähr ½ pCt lässt schliessen, dass ein geringer Theil des Krystallwassers schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht.

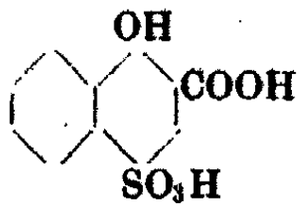
Das aus dem gereinigten Farbstoff der α-Naphtol-α-Sulfosäure, in der ganz gleichen Weise wie oben für den Farbstoff der α-Oxy-

naphtoëdisulfosäure beschrieben, gewonnene Reductionsproduct stimmt in allen Eigenschaften genau mit jenem Reductionsproduct überein und enthält lufttrocken gleichfalls 1 Molekül Krystallwasser:

Gefunden		Ber. für $C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\NH_2\\SO_3H\end{matrix} + H_2O$
H_2O	6.93	7.00 pCt.

Die mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Färbung, ein schönes reines Roth, ist bei beiden Farbstoffen die gleiche und schlägt beim Verdünnen mit Wasser gleichermaassen in Gelbroth um, wobei sich die freie Farbstoffsäure in rothen Flocken abscheidet. Letztere in reinem Wasser leicht löslich, wird durch wenig Schwefelsäure fast vollständig gefällt, ein Verhalten, welches gleichfalls beiden Farbstoffen gemeinsam ist.

An der Identität der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Azofarbstoffe ist nach Vorstehendem nicht zu zweifeln, und somit ist auch hierdurch die Constitution der α-Oxynaphtoësmonosulfosäure als



mit Sicherheit erwiesen.

Die Sulfurirung erfolgt also auch bei der α-Oxynaphtoësäure insofern ganz regelmässig und der des α-Naphtols entsprechend, als, da die Orthostellung zum Hydroxyl schon durch das negative Carboxyl besetzt ist, die Sulfogruppe ganz ausschliesslich in die Parastellung eintritt.

Sehr merkwürdig aber ist die so glatte Verdrängung des Carboxyls durch die Diazogruppe.

Die Farbstoffe des Patentes 51715 dürften gleichfalls mit den schon bekannten der α-Naphtol-α-Sulfosäure identisch sein.

Die aus der α-Oxynaphtoëdisulfosäure mit Diazosalzen, ebenfalls unter Austritt des Carboxyls, entstehenden Farbstoffe sind in analoger Weise Orthoazoderivate einer α-Naphtoldisulfosäure, über welche, wie über eine α-Naphtolmonosulfosäure, welche aus der α-Oxynaphtoëdisulfosäure durch Abspaltung des Carboxyls und der erst eingetretenen Sulfogruppe, beim Erhitzen mit Wasser unter Druck, entsteht, später berichtet werden soll.

Mit der Untersuchung, in welcher Weise Diazosalze auf die beiden β-Naphtolorthocarbonsäuren und deren Sulfoderivate einwirken, bin ich gleichfalls beschäftigt.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

118. B. Kühn und N. Landau: Ueber das β-Dinaphtylharnstoffchlorid.

(Eingegangen am 18. März.)

Nach Kym [1]) wirkt Phosgen auf β-Dinaphtylamin erst bei Temperaturen von 130—160° ein; wir fanden, dass eine Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur statthat:

20 g β-Dinaphtylamin, gelöst in 600 g Benzol, wurden, mit 40 g toluolischer Phosgenlösung (20 pCt.) vermischt, 2 Stunden sich selbst überlassen; das vom ausgeschiedenen salzsauren β-Dinaphtylamin (9 g) befreite Filtrat lieferte nach Verjagen des Benzols das Harnstoffchlorid (12 g) als gelblich gefärbte Masse, welche zweimal aus Eisessig krystallisirt den constanten Schmelzpunkt 172—173° (uncorr.) zeigte.

0.1641 g Substanz gaben 0.4557 g Kohlensäure und 0.0675 g Wasser.
0.2155 g Substanz gaben 0.0890 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	76.02	75.7 pCt.
H	4.2	4.5 »
Cl	10.7	10.21 »

β-Tetranaphtylharnstoff,

welchen Kym [2]) nicht erhalten konnte, lässt sich darstellen wie folgt:

Gleiche Moleküle β-Dinaphtylamin (2.7 g) und β-Dinaphtylharnstoffchlorid (3.3 g) werden trocken vermischt, geschmolzen und im Schwefelsäurebade bei 190—200° unter Zusatz von etwas Zinkstaub 1/2 Stunde erhitzt; darauf wird in Benzol gelöst, trockenes Salzsäuregas eingeleitet, filtrirt, verdampft und der Benzolrückstand aus Eisessig krystallisirt; der Körper bildet gelbbraun gefärbte prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 167—169°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, leicht in Benzol und Eisessig.

0.2591 g Substanz lieferten 0.8246 g Kohlensäure und 0.1284 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	87.2	86.7 pCt.
H	4.96	5.50 »

Phenyl-β-Dinaphtylharnstoff, von Kym aus β-Dinaphtylharnstoffchlorid und Anilin durch Erhitzen unter Druck erhalten, wird auch in theoretischer Ausbeute gewonnen bei 2stündigem Digeriren genannter Agentien in alkoholischer Lösung unter Luftkühlung. Schmelzpunkt 180° (uncorr.).

[1]) Diese Berichte XXIII, 424.
[2]) Diese Berichte XXIII, 430.

Analyse:

0.1629 g Substanz gaben 0.4998 g Kohlensäure und 0.0794 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	83.55	83.6 pCt.
H	5.15	5.40 »

Das β-Dinaphtylharnstoffchlorid reagirt ferner mit Nitroaminen, Phenolaten und Nitrophenolaten. Wir sind mit den Untersuchungen noch beschäftigt, wollten uns durch diese Notiz nur das Arbeitgebiet offenhalten.

Berlin, den 12. März 1890. Laboratorium des Hrn. Dr. Kühn.

---

119. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol. III.

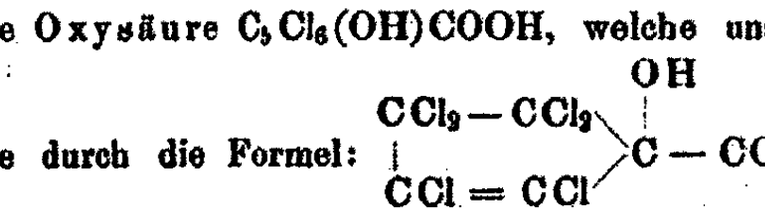
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. März.)

Umlagerung der Säure $C_5Cl_6(OH)COOH$ und des Ketons C_5Cl_6O.

Einleitung.

Wie bereits in unserer ersten Mittheilung [1]) erwähnt worden ist, geht die aus dem Hexachlordiketo-*R*-hexen $C_6Cl_6O_2$, H_2O erhaltene Oxysäure $C_5Cl_6(OH)COOH$, welche unseren Versuchen [2]) zufolge durch die Formel:



ausgedrückt werden muss, beim Erhitzen leicht und vollständig in eine andere bedeutend höher schmelzende Säure von gleicher Zusammensetzung über.

Diese neue Säure hat aber nicht allein die gleiche Zusammensetzung, es kommt ihr auch, wie Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult gezeigt haben, dieselbe Molecularformel zu; die Wärme hat also nicht polymerisirend gewirkt, sondern es ist eine isomere Verbindung entstanden, welche aber noch in sehr naher Beziehung zu der ursprünglichen Säure stehen und eine ähnliche Constitution wie diese besitzen muss, da sie in ihrem Verhalten grosse Uebereinstimmung mit derselben zeigt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2723.

[2]) Diese Berichte XXII, 486.

So giebt die neue Säure genau wie diejenige, aus welcher sie erhalten worden ist, eine Acetylverbindung, die ihrerseits in Salze und Aether übergeführt werden kann, woraus ohne Weiteres auf das Vorhandensein von OH und COOH geschlossen werden darf. Die Säure ist also keine Ketonsäure, es kommt ihr nicht die sonst sehr naheliegende Formel:

$$CHCl_2-CCl_2-CCl=CCl-CO-COOH$$

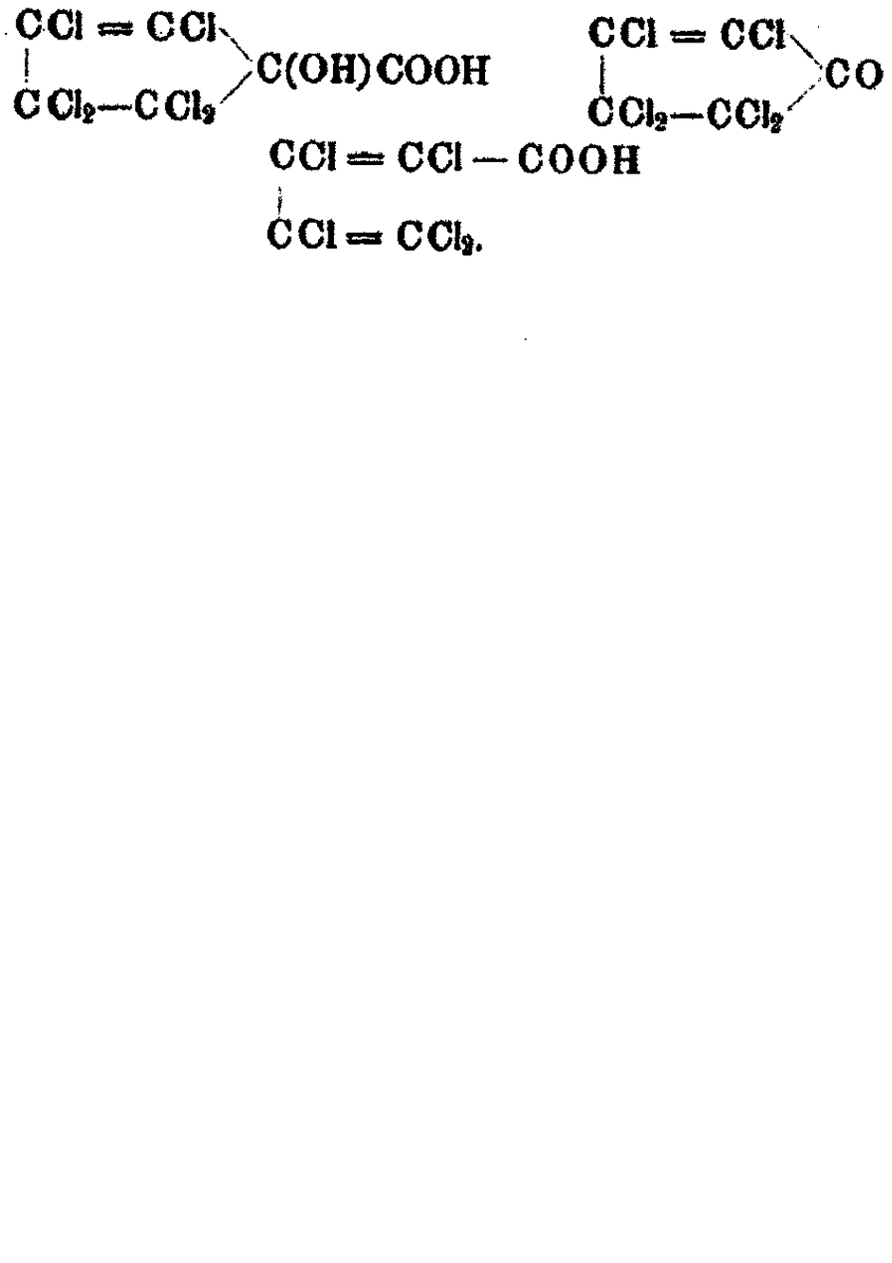
zu, sie ist wie das Ausgangsproduct eine Oxysäure, von der Formel $C_5Cl_6(OH)COOH$.

Bei der Oxydation geht sie ebenso wie die ursprüngliche Säure in ein Keton C_5Cl_6O über, welches sich durch höheren Schmelzpunkt von dem früher beschriebenen unterscheidet, in chemischer Beziehung demselben aber wieder gleicht, indem es ebenfalls durch Alkali in eine Säure C_4Cl_5COOH übergeführt werden kann. Diese Säure selbst verhält sich indessen ganz anders, wie die aus dem niedrig schmelzenden Keton dargestellte. Während, um nur das Wichtigste und in die Augen Fallendste hervorzuheben, die früher beschriebene Säure C_4Cl_5COOH recht beständig ist, hat man es hier mit einer leicht zersetzlichen Verbindung zu thun; es genügt schon ein gelindes Erwärmen der wässerigen Lösung um eine Zersetzung der Säure herbeizuführen, Kohlensäure spaltet sich ab und man erhält eine Verbindung von der Formel: C_4HCl_5.

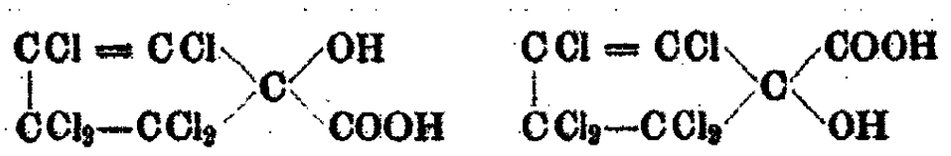
Wir haben den hier erwähnten drei Verbindungen: der Oxysäure, dem Keton und der aus letzterem dargestellten Säure C_4Cl_5COOH wegen ihrer Isomerie mit den bereits beschriebenen drei Verbindungen ein grosses Interesse entgegengebracht und uns sehr eingehend mit ihnen beschäftigt; die gegenseitigen Beziehungen der beiden Reihen von Verbindungen dürften auch wohl ausreichend erforscht worden sein, wir sind aber noch nicht in der Lage, alle von uns gemachten Beobachtungen in befriedigender Weise erklären zu können.

Unter Hinweis auf die oben mitgetheilten Beobachtungen schicken wir eine kurze Erörterung der Isomeriefrage voraus, wesentlich um den Gedankengang anzudeuten, welcher uns bei diesen keineswegs einfachen und leichten Untersuchungen geleitet hat.

Wir gehen davon aus, dass den in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Verbindungen $C_5Cl_6(OH)COOH$; C_5Cl_6O und C_4Cl_5COOH die folgenden Structurformeln zukommen:



Trägt man nun jeder Möglichkeit Rechnung, so kann die Isomerie entweder eine geometrische (stereochemische) — im Sinne von van't Hoff und Wislicenus — sein oder aber eine chemische durch die gewöhnlichen Formeln ausdrückbare. Da ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in den Oxysäuren vorhanden ist, so liegt der Gedanke an eine Isomerie der ersteren Art sehr nahe, man würde dann die beiden folgenden räumlich zu denkenden Formeln aufstellen müssen:



Die beiden Säuren wären nichts anderes als verschiedene Formen derselben chemischen Verbindung, vergleichbar mit den beiden Modificationen der Mandelsäure oder den beiden Milchsäuren.

Derartige Verbindungen müssen aber identische Oxydationsproducte (Ketone C_5Cl_6O) liefern, was nicht der Fall ist; die entstehenden Ketone sind verschieden, nicht nur physikalisch, wie die beiden Modificationen des Benzophenons, deren Verhalten Zincke[1]) eingehend untersucht hat, sondern auch chemisch; beide Ketone lassen sich zwar wie wir weiter unten zeigen werden, in einander überführen, liefern aber, und das ist hier das Ausschlaggebende, zwei Säuren C_4Cl_5COOH von durchaus verschiedenem Verhalten. Eine sogenannte geometrische Isomerie ist daher nach unserer Ueberzeugung ausgeschlossen.

Was den zweiten Punkt angeht, also das Vorhandensein einer einfachen chemischen Isomerie, so sind hier verschiedene Fälle in Betracht zu ziehen; es ist möglich, dass sich die Verbindungen von verschiedenen Kohlenwasserstoffen C_5H_6 ableiten, es ist aber auch möglich, dass die Grundkohlenwasserstoffe identisch sind. Im letzteren Falle muss die Isomerie der Oxysäuren auf der gegenseitigen Stellung der OH- und COOH-Gruppe oder auf der Stellung der Chloratome gegenüber der C.OH-Gruppe beruhen und in entsprechender Weise ist dann die Isomerie der Ketone zu erklären.

Liegen den isomeren Verbindungen verschiedene Kohlenwasserstoffe zu Grunde, so können die neue Oxysäure und das neue Keton selbstverständlich keine Derivate eines ringförmigen Pentens sein, sie müssen offene Ketten oder vier- resp. dreigliedrige Ringe mit einer oder zwei Seitenketten enthalten. Dass letzteres durchaus unwahrscheinlich ist, bedarf keiner Erwähnung und weiteren

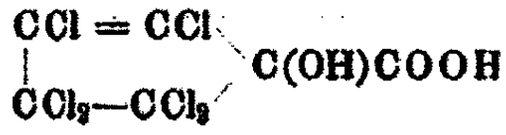
[1]) Diese Berichte VI, 576; Ann. Chem. Pharm. 159, 381.

Auseinandersetzung; anders ist es mit den offenen Ketten, hier kann man an die beiden folgenden Formeln denken:

I. $CCl_3 = CCl - CCl_2 - CCl = C(OH) - COOH$

II. $CCl_3 = CCl - CCl_2 - C(OH) = CCl - COOH$,

von denen dann die erstere die wahrscheinlichste sein würde. Eine solche Verbindung könnte aus der Oxysäure:



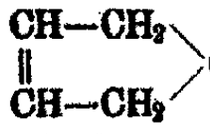
durch Oeffnen des Ringes und Verschiebung der Chloratome leicht entstehen, man sollte aber meinen, dass sowohl sie, wie auch die Verbindung II nicht Oxysäuren bleiben, sondern sofort in Ketonsäuren:

III. $CCl_2 = CCl - CCl_2 - CClH - CO - COOH$

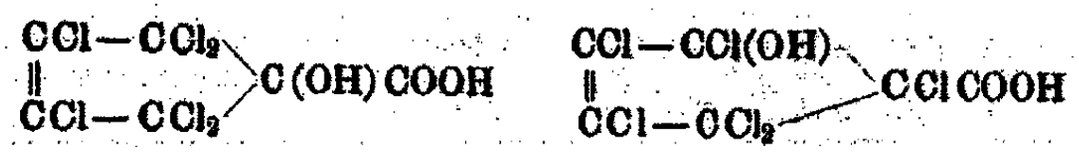
IV. $CCl_3 = CCl - CCl_2 - CO - CClH - COOH$

übergehen würden. Die Formel II schliesst überdies die Bildung eines Ketons C_5Cl_6O bei der Oxydation gänzlich aus, nach der Formel I erscheint sie allerdings möglich, aber das Keton müsste dann die eigenartige Structur: $CCl_3 = CCl - CCl_2 - CCl = CO$ besitzen. Die Möglichkeit der Existenz eines solchen Ketons kann nicht in Abrede gestellt werden und wird auch zugegeben werden müssen, dass dasselbe durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von HCl in eine Säure C_4Cl_5COOH übergehen kann, also ebenso gegen Alkali reagiren wird wie ein *R*-Pentenketon, aber die entstehende Säure muss nothwendigerweise identisch sein mit der früher beschriebenen durch die Formel: $CCl_2 = CCl - CCl = CCl - COOH$ ausgedrückten.

In der That entsteht diese Säure bei der Einwirkung von Alkali auf das neue Keton C_5Cl_6O, aber doch nur in geringer Menge; als Hauptproduct bildet sich immer die in ihrem Verhalten so ganz verschiedene isomere Säure. Demnach will es scheinen, als ob jene Formeln weder für die Oxysäure noch für das Keton in Betracht kommen können.

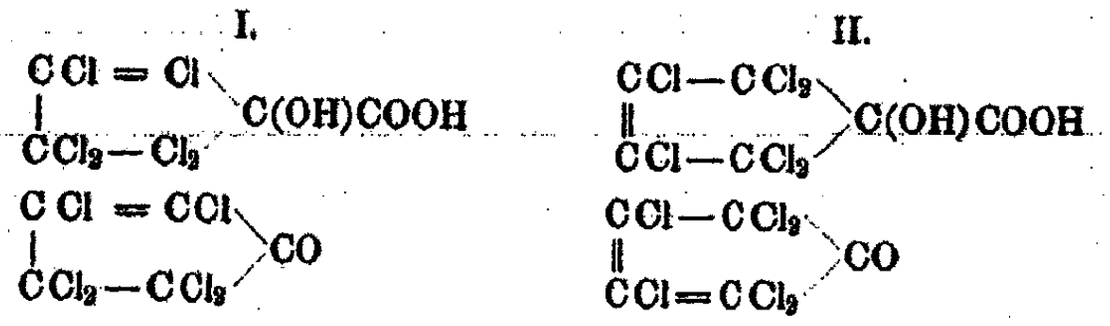
Ist dieses thatsächlich der Fall, so bleibt nur noch die zuletzt gemachte Annahme übrig, dass die beiden Oxysäuren und die beiden Ketone Derivate ein und desselben Kohlenwasserstoffes, eines *R*-Pentens:  sind; dieses kann nur in einer Form existiren und die Isomerie muss daher in einer verschiedenen Gruppirung der an dem Pentenring stehenden Atome oder Atomgruppen ihren Grund haben. Die gegenseitigen Beziehungen der OH-

und COOH-Gruppe müssen indessen in beiden Säuren dieselben sein, man kann nicht die beiden Formeln

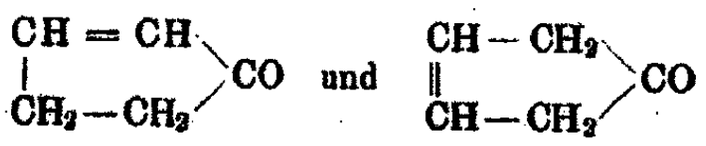


gegenüberstellen wollen, die letztere läßt die Bildung eines Ketons C_5Cl_6O als unmöglich erscheinen, ganz abgesehen davon, dass eine derartige Verbindung wohl sofort Salzsäure verlieren und in eine Ketonsäure übergehen würde.

Die Chloratome können dagegen der C(OH)- oder CO-Gruppe gegenüber eine verschiedene Stellung einnehmen, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:



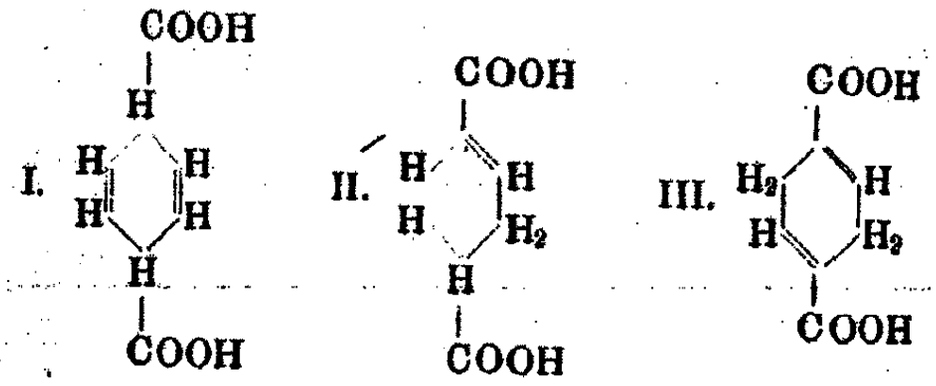
Die Formeln I kommen den früher beschriebenen Verbindungen zu, während die Formeln II den hier in Rede stehenden isomeren Verbindungen zu geben sein werden. Wir haben es in den letzteren mit einer zweiten Reihe von Abkömmlingen des *R*-Pentens zu thun, welche sich von den ersten durch die Stellung der C(OH)- und CO-Gruppe zu der doppelten Bindung unterscheiden; auch die diesen Derivaten zu Grunde liegenden halogenfreien Verbindungen müssen isomere sein, z. B.



Der Vorgang beim Erhitzen der Oxysäure würde also in einer Aenderung der Lage der Chloratome bestehen; das eine Chloratom löst sich von einem Kohlenstoffatom los und wird von einem anderen gebunden, wodurch natürlich auch die Lage der doppelten Bindung eine Aenderung erfährt.

Dass eine solche Wanderung verhältnissmässig leicht eintritt, beruht wohl darauf, dass die Atomgruppirung in der Oxysäure II die stabilere ist; das Molekül derselben ist symmetrischer construirt wie das der Oxysäure I, letztere würde die labilere, erstere die stabilere der beiden Verbindungen $C_3Cl_6OH—COOH$ sein. Deshalb gelingt es auch nicht, die Umwandlung in umgekehrter Richtung herbeizuführen; auch stellt sich kein Gleichgewichtszustand her, die Umwandlung geht vielmehr bei genügendem Erhitzen völlig zu Ende.

Es treten hier also ähnliche Umlagerungen ein, wie sie v. Baeyer in seinen Mittheilungen über die hydrirten Terephtalsäuren schildert[1]), nur mit dem Unterschied, dass bei diesen letzteren die Umwandlung in wässeriger oder alkalischer Lösung erfolgt, möglicher Weise also durch Addition und Abspaltung von Wasser zu Stande kommt. Nach den Beobachtungen v. Baeyer's geht die als Δ 2—5 bezeichnete Dihydroterephtalsäure (I) durch Kochen mit Wasser in eine Δ 1—5 Säure (II) und diese durch Kochen mit Natronlauge in eine Δ 1—4 Säure (III) über:

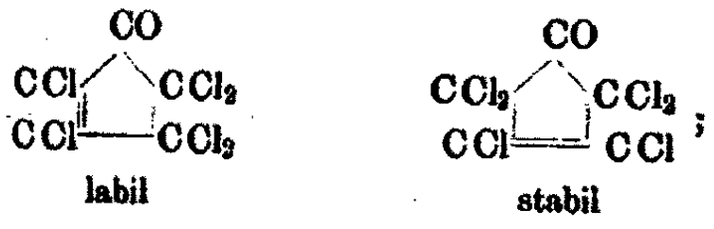


v. Baeyer bezeichnet I als doppelt labil, II als einfach labil, III als stabil.

Ob auch bei unserer Säure in wässeriger Lösung die Umwandlung eintritt, haben wir nicht entscheiden können, da die Säuren sich in Lösung leicht zersetzen, unmöglich ist es nicht, da beide Säuren beim Kochen mit Wasser ein und dasselbe Zersetzungsproduct liefern, den schon in unserer ersten Abhandlung erwähnten chinonartigen Körper.

In anderen Lösungsmitteln — Benzol, Chloroform, Eisessig — konnte eine Umlagerung der Oxysäure nicht erzielt werden, es tritt bei etwas stärkerem Erhitzen Verharzung oder Bildung von braunen Producten ein. Leicht gelingt aber die Ueberführung in die zweite Säure beim Erhitzen mit viel trocknem Brom auf 100°, die Umwandlung geht hier genau wie beim Erhitzen für sich vollständig zu Ende; eine rückläufige Reaction hat nicht beobachtet werden können.

Anders stellen sich die Verhältnisse bei den beiden Ketonen; anfangs glaubten wir allerdings auch hier eine labile Verbindung gegenüber einer stabilen unterscheiden zu können



es gelang leicht, das niedrig schmelzende Keton durch Erhitzen im geschlossenen Rohr in das hochschmelzende überzuführen, aber die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 251, 268 u. f.

Ueberführung war, wie sich bald herausstellte, nur eine partielle, sie konnte auch durch längeres Erhitzen nicht zu Ende geführt werden, das Eintreten eines Gleichgewichtszustandes war unverkennbar. Dementsprechend liess sich auch das höher schmelzende Keton durch Erhitzen theilweise in das niedrig schmelzende verwandeln.

An der Zulässigkeit unserer Erklärung der Isomerie können diese Beobachtungen aber nichts ändern, wir dürfen hier nicht, worauf schon oben hingewiesen wurde, das Vorhandensein zweier Zustände ein und derselben Substanz annehmen, nicht an eine besondere Art von physikalischer Isomerie bei den Ketonen denken.

Bei den Oxysäuren findet allerdings eine rückläufige Reaction beim Erhitzen nicht statt, während dieselbe bei den Ketonen eintritt, aber dieses verschiedene Verhalten kann in der verschiedenen Natur der betreffenden Verbindungen seinen Grund haben, also in dem Vorhandensein von C.OH in der einen Verbindung gegenüber dem Vorkommen von CO in der anderen; im Sinne der von Wislicenus entwickelten Lehren wird man sagen können, das C.OH sei positiver und beeinflusse die Chloratome mehr als das CO und der Platzwechsel dieser letzteren erfolge daher in den Oxysäuren leicht und nur in einer Richtung, ähnlich wie nach Wislicenus die bevorzugte Stellung aus der weniger bevorzugten hervorgeht.

Wie erinnerlich sein wird, haben wir den Beweis für die Constitution der ersten Reihe von Pentenderivaten dadurch erbracht, dass wir die Säure C_4Cl_5COOH zu Propylidenessigsäure: $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$ reducirten und sie auf diese Weise als $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOH$ feststellten. Angesichts der von Baeyer [1]) und von Rupe [2]) über die Verschiebung von doppelten Bindungen in ungesättigten Säuren speciell der Hydromuconsäure gemachten Beobachtungen können unsere Versuche an ihrer Beweiskraft verloren haben; es kann jetzt einerseits als fraglich erscheinen, ob die von uns durch Reduction erhaltene Säure C_4H_7COOH wirklich Propylidenessigsäure und nicht etwa Aethylidenpropionsäure, $CH_3-CH=CH-CH_2COOH$ ist, andererseits, wenn wirklich die erstere Säure vorliegt, ob dieselbe nicht durch Umlagerung aus Aethylidenpropionsäure entstanden ist.

Derartige Fragen sind um so berechtigter, als die Verhältnisse bei der Muconsäure oder Dichlormuconsäure denjenigen unserer Säure merkwürdig ähnlich sind; nach v. Baeyer und Rupe ent-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 251, 268.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 256, 1.

halten erstere Säuren die beiden doppelten Bindungen an derselben Stelle, wo wir sie in der Pentachlorpentolsäure annehmen:

Muconsäure, $COOH-CH=CH-CH=CH-COOH$.

Pentachlorpentolsäure, $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOH$.

Bei der Reduction liefert nun nach Rupe's Angaben Muconsäure und Dichlormuconsäure die labile Form der Hydromuconsäure, welche beim Kochen mit Natronlauge in die stabile Form übergeht [1]).

$X-CH_2-CH=CH-CH_2-X$ (labil) $\quad X-CH_2-CH_2-CH=CH-X$ (stabil).

In gleicher Weise könnte die Reduction der Pentachlorpentolsäure verlaufen, es würde die Säure $CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$, also Aethylidenpropionsäure, entstehen, welche nach den Untersuchungen von Fränkel und Fittig [2]) sich dadurch charakterisirt, dass sie leicht in Valerolacton übergeführt werden kann.

Eine Identificirung unserer Säure mit der von Fränkel und Fittig untersuchten unterliegt darnach keinen Schwierigkeiten; wir würden uns auch, wenn schon damals die Umlagerungen der Hydromuconsäure bekannt gewesen wären, eingehender mit der durch Reduction erhaltenen Säure beschäftigt haben, so aber schien uns zur Feststellung der Natur derselben ein genauer Vergleich mit der aus Propionaldehyd und Malonsäure erhaltenen Säure völlig ausreichend zu sein.

Jedenfalls soll die Untersuchung jener Säure wieder aufgenommen werden, und stellt sie sich dann thatsächlich als eine Propylidenessigsäure heraus, so wollen wir versuchen, ob diese letztere aus der Aethylidenessigsäure durch Erhitzen in alkoholischer Lösung sich bilden kann; dieser Versuch ist unerlässlich, da wir die Reduction im Dampfbade zu Ende geführt haben.

Die Verhältnisse liegen hier jetzt sehr complicirt, und erscheinen uns deshalb die oben geschilderten Umwandlungen der Oxysäure und

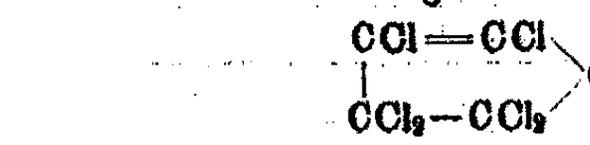
---

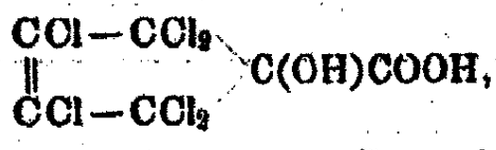
[1]) Um den Uebergang der Muconsäure, $X-\overset{\alpha}{C}H=\overset{\beta}{C}H-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H-X$, in die labile Hydromuconsäure, $X-CH_2-CH=CH-CH_2-X$, zu erklären, nimmt Rupe an, dass sich der Wasserstoff an die beiden α-Kohlenstoffatome anlagere und dadurch eine doppelte Bindung zwischen den beiden β-Kohlenstoffatomen hervorgerufen werde. Eine Lösung der einen doppelten Bindung (die Formel der Muconsäure als richtig vorausgesetzt) kann allerdings nicht eintreten, da sonst sofort die stabile Hydromuconsäure sich gebildet haben würde; aber sollte man nicht Angesichts derartiger Beobachtungen überhaupt auf die Annahme von doppelten Bindungen in der Muconsäure Verzicht leisten und dieselbe durch die Formel: $X-CH-CH-CH-CH-X$ ausdrücken müssen? Th. Z.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 255, 18.

des Ketons um so werthvoller, wir glauben in ihnen eine Bestätigung der früher angenommenen Formeln erblicken zu dürfen.

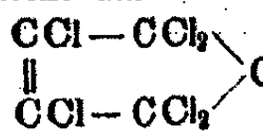
Vergleicht man die beiden folgenden Formeln:





so wird man die Gruppirung der Atome in der ersteren für weniger stabil halten dürfen und bei einem so construirten Körper leichter eine Umwandlung verstehen, als bei einem, welcher die Atome so enthält, wie es die zweite Formel angiebt.

Mit Hülfe der gegebenen Formeln lassen sich also die Beziehungen der Oxysäuren und der Ketone ohne Schwierigkeiten in ausreichender Weise erklären, und sollte man demnach meinen, dass auch die Beziehungen der beiden Säuren C_4Cl_5COOH sich leicht feststellen lassen müssten, zumal, wenn die Constitution der einen Säure als bereits bekannt angesehen wird. Hier bieten sich aber eigenthümliche Schwierigkeiten, welche in der grossen Zersetzbarkeit der neuen Säure und der Schwierigkeit, charakteristische Umwandlungsproducte darstellen zu können, ihren Hauptgrund haben. Schon die Ueberführung des zweiten Ketons, C_5Cl_6O, in die Säure C_4Cl_5COOH ist nicht leicht, man muss bei Temperaturen unter 0^0 arbeiten, darf auch das Keton resp. die daraus entstehende Säure nicht direct in Lösung bringen, da in der alkalischen Lösung rasch theilweise Verharzung eintritt. Auch in wässeriger Lösung ist die Säure sehr unbeständig; wie schon erwähnt, genügt gelindes Erwärmen, um die Zersetzung — Abscheidung einer indifferenten Verbindung C_4Cl_5H und Freiwerden von Kohlensäure — herbeizuführen. Von irgend einer Aehnlichkeit der beiden Säuren kann keine Rede sein und sollte man von vornherein eine durchaus verschiedene Constitution derselben voraussetzen.

Man kann aber nicht daran zweifeln, dass die Einwirkung von Alkali auf das Keton  ebenso verläuft, wie bei dem isomeren Keton, es werden zunächst die Elemente von Wasser aufgenommen, wodurch die Säure $CCl_2H-CCl=CCl-CCl_2-COOH$ entsteht, welche aber sofort Salzsäure verliert, wodurch — einfache Reaction vorausgesetzt — eine der drei folgenden Säuren entstehen muss:

I. $CCl_2=C=CCl-CCl_2-COOH$,

II. $CCl_2-CCl=C-CCl_2-COOH$,

III. $CCl_2-CCl=CCl-CCl-COOH$.

Von keiner dieser Säuren wird man aber die geschilderte leichte Zersetzbarkeit erwarten können.

In derselben Weise wie bei der schon beschriebenen Säure C_4Cl_5COOH haben wir auch hier versucht, durch Reduction eine Säure C_4H_7COOH darzustellen, wir hofften zu einer bekannten oder ihrer Consitution nach leicht aufklärbaren Säure zu gelangen. Wir haben auch eine mit Wasserdämpfen flüchtige, stark nach Fettsäuren riechende Säure erhalten, deren Kalksalz dem der Propylidenessigsäure sehr ähnlich sieht und in der Zusammensetzung annähernd der Formel C_4H_7COOca entspricht, aber diese Säure besitzt höchst merkwürdige Eigenschaften, sie wirkt stark reducirend, scheidet z. B. aus Silber- und Quecksilbernitrat die Metalle aus, fällt aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul, kurz verhält sich genau wie ein Aldehyd, mit welchem sie auch die Eigenschaft theilt, rosanilinschweflige Säure zu röthen.

Dieses Verhalten lässt sich vor der Hand in keiner Weise erklären; Annahmen, wie das Vorhandensein einer dreifachen Bindung oder einer Gruppe $-CO-COH$ an Stelle von $=CH-COOH$ in der Säure dürfen ohne experimentelle Begründung nicht gemacht werden und zu einer solchen haben wir von dem sehr mühsam darstellbaren Material noch nicht genügend in Händen.

Dass bei der Spaltung des Ketons mit Alkali neben der neuen, ihrer Constitution nach unbekannten Säure immer die isomere Säure C_4Cl_5COOH entsteht, wurde schon oben erwähnt; die Bildung derselben kann darauf beruhen, dass bei der Einwirkung von Alkali ein Theil des symmetrischen Ketons in das unsymmetrische verwandelt wird. Für wahrscheinlich halten wir dieses aber nicht, uns scheint die Säure $CCl_2=C=CCl-CCl_2-COOH$, welche durch Abspaltung von HCl aus dem ersteren Spaltungsproduct entstehen kann, die Muttersubstanz für die in Rede stehende Säure zu sein; in derselben sind die Chloratomen sehr ungleich vertheilt, die Säure wird unbeständig sein und sehr leicht in die beständige: $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOH$ übergehen können. Daraus würde dann allerdings mit einiger Wahrscheinlichkeit folgen, dass die neue leicht zersetzliche Säure nicht durch jene Formel ausgedrückt werden kann, thatsächlich haben wir dieselbe auch noch nicht in die isomere Säure umwandeln können.

In der Erwartung, die oben entwickelten Beziehungen der Oxysäuren und Ketone experimentell in sicherer Weise begründen zu können, haben wir auf die genannten Verbindungen Phosphorpentachlorid einwirken lassen.

Wir hofften aus den Oxysäuren zwei isomere Säuren C_5Cl_7COOH zu erhalten, welche einerseits, wenn unsere Ansicht über die Natur

der ersteren die richtige war, durch Abspaltung von CO_2 zwei verschiedene Chlorverbindungen C_5Cl_7H und weiter ein und dasselbe Chlorid:

$$C_5Cl_8 = \begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix} > CCl_2$$

liefern mussten, andererseits durch Erhitzen eine Ueberführung in einander gestatten konnten. Aus den beiden Ketonen musste dagegen ein identischer Körper, nämlich das erwähnte Chlorid C_5Cl_8 sich bilden.

Bei den Oxysäuren hat leider das Experiment ein ganz anderes Resultat ergeben, beide Oxysäuren gaben isomere Phosphorsäureaether $— C_5Cl_6 < \begin{matrix} COOH \\ \\ OPO(OH)_2 \end{matrix}$, bei den Ketonen ist unsere Erwartung eingetroffen, beide liefern dasselbe Chlorid C_5Cl_8, aber der Versuch ist für den gedachten Zweck nicht beweisend, weil die Reaction eine hohe Temperatur beansprucht, bei welcher eine Umlagerung nicht ausgeschlossen erscheint.

Auch mit Schwefelsäure haben wir die Oxysäuren behandelt, in der Hoffnung, sie dadurch in Ketonsäuren C_5Cl_5OCOOH überführen zu können, eine Reaction, welche dem Einen von uns schon vor längerer Zeit bei der Dichloroxyindencarbonsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH)COOH \\ \\ CCl \\ \| \\ CCl \end{matrix}$$

gelungen ist; diese verliert Salzsäure und geht in die Ketonsäure $C_6H_4C_2ClOCOOH$ über und ganz ähnlich verhalten sich nach den Versuchen von Hantzsch zwei Oxysäuren der Pentenreihe. Beide Säuren $C_5Cl_6(OH)COOH$ haben sehr unbefriedigende Resultate ergeben, was vielleicht an der Unbeständigkeit der entstehenden Ketonsäure liegt.

Besonderes Interesse verdient noch das Verhalten der Ketone gegen Ammoniak und gegen Cyanwasserstoff.

Auf Grund zahlreicher bei der Untersuchung der Ketochloride gemachten Beobachtungen erwarteten wir bei der Einwirkung von Ammoniak die Bildung von zwei Säureamiden, aus dem Keton $\begin{matrix} CCl_2-CCl_2 \\ | \quad\quad | \\ CCl=\!=CCl \end{matrix} > CO$, also das Amid der Säure $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOH$, welche aus jenem Keton durch Alkali gewonnen wird.

Beide Ketone reagiren in der That mit Ammoniak nach der Gleichung:

$$C_5Cl_6O + NH_3 = C_5Cl_5ONH_2 + HCl$$

aber das obige Keton liefert nicht das Amid der zugehörigen Säure, sondern eine Verbindung, welche überhaupt kein Amid ist, und aus welcher die Säure $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOOH$ nicht dargestellt werden kann. In Alkali löst sie sich unter Verbreitung eines Geruches nach Isocyanverbindungen auf und wird bei längerer Berührung damit zersetzt, Säuren greifen sie dagegen nicht an. Möglicherweise liegt hier eine Verbindung $\begin{matrix} CCl=ClC-CO \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CCl_2-ClHC-NH \end{matrix}$ vor, deren Bildung leicht verständlich sein würde.

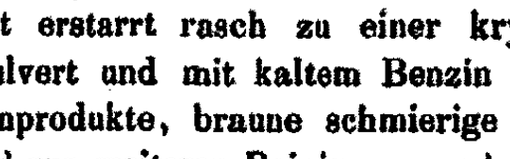
Durchaus anders verhält sich das zweite Keton (Schmelzpunkt 92°); dasselbe liefert ein Säureamid und zwar das Amid derjenigen Säure, welche aus dem bei 31° schmelzenden Keton durch Alkali in glatter Reaction entsteht. Dass jenes Amid vorliegt, haben wir dadurch bewiesen, dass wir einerseits die Ammoniakverbindung aus dem Keton von 92° Schmelzpunkt durch vorsichtiges Behandeln mit Alkali in die Säure $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOH$ überführten, andererseits dieselbe Verbindung aus der Säure, welche aus dem Keton von 31° Schmelzpunkt erhalten worden war, darstellten.

Es lässt sich somit in leidlich glatter Reaction das Keton $\begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ \| \quad\quad\quad\quad \\ CCl-CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ in ein Derivat aus dem Keton $\begin{matrix} CCl_2-CCl_2 \\ | \quad\quad\quad\quad \\ CCl \quad\quad CCl \end{matrix}\!\!>\!CO$ überführen, jedenfalls ein Beweis für die nahen Beziehungen der beiden Verbindungen, sonst aber nicht gerade leicht verständlich und wohl geeignet, Zweifel zu erwecken, ob unsere Anschauungen über die beiden Ketone richtig sind, ob hier nicht vielleicht Verbindungen vorliegen, zu deren Erklärung die jetzige Theorie nicht ausreicht. Auf keinen Fall ist einzusehen — die Reaction mag verlaufen wie sie will — warum sich die beiden Ketone verschieden verhalten.

Was die Einwirkung von Cyanwasserstoff angeht, so giebt das höher schmelzende Keton mit grosser Leichtigkeit ein gut charakterisirtes Cyanid, dasselbe löst sich ohne Veränderung in kohlensaurem Natron, spaltet sich aber beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure in Blausäure und das Keton, während kalte concentrirte Salzsäure keine Einwirkung zeigt. Die Ueberführung in die Oxysäure, welche von Wichtigkeit sein könnte, ist in Folge dessen noch nicht gelungen, aber die Löslichkeit in Soda zeigt, dass jedenfalls ein Oxycyanid und nicht etwa ein Ketocyanid vorliegt.

Experimenteller Theil.

$\gamma:\gamma$-Hexachlor-*R*-pentenoxycarbonsäure [1]),



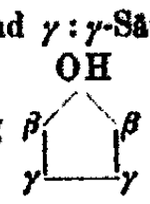
Die Umwandlung der $\beta:\gamma$-Hexachlor-*R*-pentenoxycarbonsäure in die isomere $\gamma:\gamma$-Säure vollzieht sich bei verhältnissmässig niedriger Temperatur — bei 120 bis 130° — beansprucht aber zur Vollendung eine längere Zeit; sie verläuft rascher bei höherer Temperatur, doch ist die Ausbeute dann häufig eine schlechtere; über 170° darf in keinem Fall erhitzt werden, da sonst weitgehende Zersetzungen eintreten.

Das Erhitzen der Säure nimmt man am besten in grossen flachen Uhrschaalen vor, welche mit etwa 10 g Substanz beschickt zu mehreren in einem Trockenschrank einer Temperatur von 120—140° ausgesetzt werden. Die Säure schmilzt und bleibt scheinbar unverändert einige Zeit in flüssigem Zustand, plötzlich aber tritt Krystallisation ein — meist nach $^1/_2$ bis 1 Stunde — und die schwach bräunlich oder gelblich gefärbte Flüssigkeit erstarrt rasch zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wird gepulvert und mit kaltem Benzin ausgezogen, um die entstandenen Nebenprodukte, braune schmierige Oele, zu entfernen, dann der Rückstand zur weiteren Reinigung aus heissem Benzol-Benzin umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel die Säure in grossen klaren, rasch verwitternden Krystallen erhalten wird.

Die Ausbeute ist eine gute, man erhält in der Regel 80 pCt. der angewandten $\beta:\gamma$-Säure. Im Anfang unsrer Versuche, als wir die Bedingungen der Umwandlungen noch nicht genau kannten, ist es wohl vorgekommen, dass ein Theil der Säure unverändert blieb, meist aber ist die Umwandlung eine vollständige und die Reinigung der neuen Säure daher leichter zu erreichen.

Von der $\beta:\gamma$-Säure unterscheidet sich die $\gamma:\gamma$-Säure ganz wesentlich durch den höheren Schmelzpunkt, sie schmilzt bei 186° unter stürmischer Zersetzung, kann also in höherer Temperatur nicht etwa in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden. In kaltem Wasser ist die Säure ziemlich löslich, während die $\beta:\gamma$-Säure schwer löslich ist; die Lösung reagirt stark sauer und scheidet auf Zusatz von concentrirter Salzsäure die gelöste Säure in weissen Nadeln unverändert aus.

---

[1]) Wir unterscheiden die beiden Säuren als $\beta:\gamma$- und $\gamma:\gamma$-Säuren, wodurch die Stellung der doppelten Bindung in dem Fünfring  bezeichnet wird.

In Benzin ist die $\gamma:\gamma$-Säure nicht leicht löslich, in heissem Benzol leicht löslich, beim Erkalten krystallisirt sie daraus in weissen feinen Nadeln, welche kein Benzol enthalten, während aus einer Lösung in Benzin-Benzol grosse, farblose, klare Prismen anschiessen, welche an der Luft verwittern und Benzol enthalten. Auch aus einer Lösung in Aether und Benzin werden grosse, gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche aber an der Luft unter Verlust von Aether rasch zu einem weissen Pulver zerfallen. In Essigsäure ist die Säure leicht löslich, Zusatz von Wasser fällt sie nicht aus.

I. 0.2565 g lieferten 0.1992 g Kohlensäure und 0.0160 g Wasser.
II. 0.1158 g lieferten 0.2970 g Chlorsilber.

	Ber.[1]) für $C_6Cl_6HO_3$	Gefunden I.	II.	
C	21.51	21.18	—	pCt.
H	0.60	0.69	—	»
Cl	63.55	—	63.42	»

Eine Moleculargewichtsbestimmung[2]) nach Raoult ergab:

Substanz	Eisessig	Depression	Molecular-gewicht
0.4965 g	28.0710 g	0.2090°	330
0.6580 »	28.0710 »	0.2720°	336
1.1545 »	28.0710 »	0.4810°	334

Berechnet: Moleculargewicht = 334.

In ihrem allgemeinen Verhalten gleicht die beschriebene Säure durchaus der ursprünglichen bei 111° schmelzenden; sie ist beständig

---

[1]) Bei der Berechnung der Analysen sind ebenso wie in unseren beiden vorhergehenden Mittheilungen der Atomgewichte von L. Meyer und Seubert benutzt werden.

[2]) Zum Vergleich wurde auch eine Moleculargewichtsbestimmung der ursprünglichen Oxysäure $C_5Cl_6(OH)COOH, H_2O$ ausgeführt.

Substanz	Eisessig	Depression	Molecular-gewicht
0.5262 g	31.1654 g	0.357	184
0.3871 »	31.1654 »	0.266	182
1.1121 »	31.1654 »	0.709	196
0.8320 »	31.1654 »	0.519	201
1.8786 »	31.1654 »	1.154	204

Moleculargewicht für die Concentration 0 (durch graphische Extrapolation gefunden) 177. Daher für die wasserfreie Säure $2 \cdot 177 - 18 = 336$.

gegen concentrirte Salpetersäure, nimmt in Eisessig oder Chloroform gelöst kein Chlor auf; von Schwefelsäure wird sie unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt, doch konnte kein charakterisches Zersetzungsproduct erhalten werden. Sehr leicht tritt Zersetzung in wässeriger Lösung ein, beim Erwärmen trübt sich dieselbe, Kohlensäure entweicht und es scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper aus, während sich ein intensiver Geruch nach den gechlorten Ketonen bemerkbar macht; der so erhaltene gelbe Körper ist identisch mit dem aus der isomeren Oxysäure erhaltenen.

Mit Acetylchlorid giebt die Säure leicht eine Acetylverbindung, durch Phosphorpentachlorid kann sie in eine Phosphorsäureverbindung übergeführt werden; Chromsäure oxydirt zu dem zugehörigen Keton C_5Cl_6O (Schmelzpunkt 92°), gleichzeitig entsteht eine Verbindung von der Formel $C_{10}Cl_{10}H_2O_3$, Chlor oxydirt in wässriger Lösung zu dem Keton C_5Cl_6O, Brom zu einem Keton C_5Cl_4BrO. Verbindungen mit 10 Catomen treten beim Behandeln mit Halogen nicht auf.

Salze der Säure. In reinem Zustande haben wir nur das Baryumsalz dargestellt. Die Alkalisalze sind leicht zersetzlich, ihre Lösungen bräunen sich sehr bald, noch leichter zersetzt sich das Ammonsalz, eine Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak scheidet sehr bald braune humusartige Flocken aus.

Das Baryumsalz, $(C_5Cl_6OH.COO)_2Ba, 2H_2O$, wird durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit in Wasser aufgeschlämmten Barythydrat dargestellt; es scheidet sich dabei in feinen verfilzten Nadeln aus.

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

I. 0.1472 g lieferten 0.0407 g Baryumsulfat.

II. 0.3117 g lieferten 0.0863 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_5Cl_6OHCOOba, H_2O$	Gefunden I.	II.
Ba	16.82	16.26	16.28 pCt.

Eine Wasserbestimmung liess sich nicht ausführen, da schon bei 40° Zersetzung eintrat.

Mit Silbernitrat entsteht in der wässrigen und alkoholischen Lösung des Baryumsalzes ein weisser Niederschlag; derselbe war chlorsilberhaltig.

Aether der Säure. Während sich die Aether der isomeren Säure sehr leicht darstellen lassen, ist hier die Darstellung derselben auf dem gewöhnlichen Wege — Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure — nicht geglückt.

Acetylverbindung, $C_5Cl_6(OC_2H_3O)COOH$, entsteht sehr leicht beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid und kann sowohl in Salze als auch in Aether übergeführt werden. Sie krystallisirt aus Aether-

benzin in dicken, klaren Krystallen, welche bei 65° schmelzen, an der Luft rasch verstäuben und nun bedeutend höher schmelzen; aus einer Lösung in Soda durch Zusatz von Säure abgeschieden, nimmt die Verbindung Wasser auf, sie schmilzt jetzt bei 100° unter Gasentwicklung, nach dem Erstarren liegt der Schmelzpunkt bei 190°, denselben Schmelzpunkt besitzen die aus heissem Benzin erhaltenen und im Vacuum getrockneten Krystalle.

Analyse der wasserfreien Verbindung:

0.2924 g lieferten 0.2734 g Kohlensäure und 0.0314 g Wasser.

Ber. für $C_5Cl_6(OC_2H_3O)COOH$		Gefunden
C	25.48	25.50 pCt.
H	1.06	1.20 »

Das Baryumsalz der Acetylsäure erhält man, wenn man dieselbe in etwas Soda löst, mit Essigsäure schwach ansäuert und dann Chlorbaryum zufügt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in weissen glänzenden Flittern aus; in Wasser ist es ziemlich löslich, viel leichter aber in Alkohol und Aether.

Mit wenig Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde es analysirt.

0.3448 g lieferten 0.0900 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_5Cl_6(OC_2H_3O)COOba$		Gefunden
Ba	15.44	15.35 pCt.

Aus dem Baryumsalz kann durch Fällen mit salpetersaurem Silber leicht das Silbersalz dargestellt werden; aus concentrirter Lösung fällt es käsig flockig, aus verdünnter Lösung scheidet es sich langsam in feinen oft verzweigten Nadeln aus.

Der Methyläther der Acetylsäure, $C_5Cl_6(OC_2H_3O)COOCH_3$, aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl erhalten, krystallisirt aus Methylalkohol in weissen, büschelig gestellten Prismen, welche bei 119° schmelzen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Phosphorsäureäther der $\gamma:\gamma$-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure, $C_5Cl_6<^{OPO(OH)_2}_{COOH}$.

Phosphorpentachlorid führt die $\gamma:\gamma$-Oxysäure nicht, wie wir gehofft hatten, in ein Chlorid C_5Cl_7H über, es entsteht vielmehr eine Chlorphosphorverbindung der Oxysäure, welche mit Wasser in den entsprechenden Phosphorsäureäther übergeht; ausserdem bildet sich eine Verbindung C_5Cl_6O, welche identisch ist mit der durch Oxydation der $\gamma:\gamma$-Oxysäure erhaltenen.

Die Bildung des Phosphorsäureäthers erklärt sich leicht, die Oxysäure wirkt hier als Alkohol, es entsteht zunächst eine Verbindung vom Typus PCl_4OR', welche durch Wasser in $PO(OH)_2OR'$ übergeht:

$$C_5Cl_6\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + PCl_5 = C_5Cl_6\begin{matrix}OPCl_4\\COOH\end{matrix} + HCl,$$

$$C_5Cl_6\begin{matrix}OPCl_4\\COOH\end{matrix} + 3H_2O = C_5Cl_6\begin{matrix}OPO(OH)_2\\COOH\end{matrix} + 4HCl.$$

Weniger leicht erklärt sich die Reaction, welche zu dem Oxydationsproduct der Oxysäure: C_5Cl_6O führt; von einer eigentlichen Oxydation kann keine Rede sein, um so weniger als nicht Kohlensäure sondern Kohlenoxyd frei wird, auch Phosphortrichlorid nicht nachgewiesen werden konnte. Wahrscheinlich verläuft die Reaction so, dass zunächst das Chlorid der Oxysäure: $C_5Cl_6<^{OH}_{COCl}$ entsteht, welches sich bei weiterem Erhitzen in C_5Cl_6O, HCl und CO zersetzt. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids würde dann durch die Gleichung:

$$C_5Cl_6(OH)COOH + PCl_5 = C_5Cl_6O + CO + 2HCl + POCl_3$$

auszudrücken sein.

Bei der Ausführung der Reaction haben wir die diesen Gleichungen entsprechenden Mengen (8 g Säure, 6 g Phosphorpentachlorid) angewandt und rasch im offenen Gefäss auf 120° erhitzt. Die Masse verflüssigt sich, während gasförmige Producte in Menge entweichen; an der Luft verursachten dieselben nur geringes Rauchen, trotzdem enthalten sie grössere Mengen von Salzsäure, während Kohlensäure resp. Kohlenoxychlorid nur in sehr geringer Menge vorhanden ist; ausserdem tritt in beträchtlicher Menge ein indifferentes Gas auf, welches mit schön blauer Farbe brennt, und sich dadurch als Kohlenoxyd zu erkennen giebt.

Die Temperatur wird langsam bis 180° gesteigert und mit dem Erhitzen fortgefahren bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist, dann erkalten gelassen und das erstarrte Reactionsproduct zur Zersetzung der vorhandenen Chloride mit etwas Eis oder Schnee versetzt.

Der saure Phosphorsäureäther kann leicht von dem Keton, C_5Cl_6O, durch wiederholtes Ausziehen des Reactionsproductes mit wenig kaltem Wasser getrennt werden; er wird aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von concentrirter Salzsäure in prächtigen, silberglänzenden Schuppen gefällt, welche lufttrocken bei 170° schmolzen, nach dem Trocknen im Vacuum aber schon bei 152° zusammensinterten und dann bei 215° unter Zersetzung sich verflüssigten.

Beim Trocknen im Vacuum verlor die Substanz 9.3 pCt. an Gewicht, was auf einen Gehalt von 2 resp. $2^1/_2$ Molekül Krystallwasser schliessen lässt (berechnet 8 resp. 9.8 pCt.).

Die bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz wurde analisirt.

I. 0.2904 g lieferten 0.1862 g Kohlensäure und 0.0227 g Wasser.
II. 0.1428 g lieferten 0.2966 g Chlorsilber.
III. 0.2118 g lieferten 0.0548 g Pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet für $C_5Cl_6{<}^{OPO_3H_2}_{COOH}$	Gefunden I.	II.	III.	
C	17.36	17.49	—	—	pCt.
H	0.73	0.87	—	—	»
Cl	51.29	—	51.36	—	»
P	7.48	—	—	7.23	»

In kaltem Wasser ist der Phosphorsäureäther ziemlich leicht löslich, in salzsäurehaltigem Wasser dagegen schwer löslich, beim Stehen der Lösungen tritt langsame Verseifung ein, wobei sich die $\gamma{:}\gamma$-Oxysäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit in grossen, dünnen, rhombischen Tafeln abscheidet; beim Kochen der wässrigen Lösung tritt die Verseifung sofort ein.

Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproductes wurde nach dem Trocknen in Aether-Benzin gelöst: beim Verdunsten dieser Lösung schieden sich dann grosse, wasserhelle Krystalle aus, welche sich durch Schmelzpunkt, Krystallform, Flüchtigkeit und andere Eigenschaften als identisch mit dem durch Oxydation der $\gamma{:}\gamma$-Oxysäure erhaltenen Keton, C_5Cl_6O, herausstellten.

In kleiner Menge entstehen noch andere Producte, abscheiden konnten wir einen bei 145° schmelzenden Körper, welcher sich in Soda nicht löste, in Natronlauge dagegen löslich war; zu einer Untersuchung reichte die erhaltene Menge nicht aus [1]).

[1]) Die isomere Oxysäure (Schmelzpunkt 110°) giebt ebenfalls einen Phosphorsäureäther; die Einwirkung von Phosphorpentachlorid erfolgt hier sehr leicht, ein Erwärmen ist nicht nöthig, es genügt beide Substanzen in einer Schale innig zusammenzureiben und die flüssig gewordene Masse einige Zeit stehen zu lassen. Dass die Reaction hier ohne Zufuhr von Wärme vor sich geht, ist insofern wichtig, als sonst wohl Umlagerung der Säure eingetreten wäre und man den Phosphorsäureäther der anderen Säure erhalten hätte.

Das Auftreten von Keton C_5Cl_6O und von Kohlenoxyd konnte nicht beobachtet werden, die Reactionsmasse löste sich bis auf etwas unveränderte Säure in Wasser auf. Durch Salzsäure wird auch hier, wenn schon weniger leicht, der Phosphorsäureäther gefällt; durch Lösen in Aether und Ausfällen mit Benzin kann er gereinigt werden; zuerst scheiden sich lange, klare Krystallblättchen aus, welche sich später in weisse, zu Krusten vereinigte Nadeln

Umlagerung der β:γ-Oxysäure in die γ:γ-Oxysäuren bei Gegenwart von Brom.

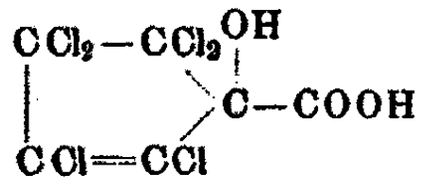
Da es uns von Interesse schien, die Umlagerung der β:γ-Säure auch in Lösung durchzuführen, so haben wir die Säure mit den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmittel auf 100° und höher erhitzt, aber ohne jeden Erfolg; entweder tritt keine Einwirkung ein oder es findet weitergehende Zersetzung statt.

Sehr leicht und glatt gelingt aber die Umlagerung, wenn die Säure mit viel trocknem Brom kurze Zeit (¾—1 Stunde) auf 100° erhitzt wird; bei viel niedrigerer Temperatur scheint dieselbe nicht mehr einzutreten, wenigstens konnten wir beim Kochen mit Brom keine Veränderung bemerken.

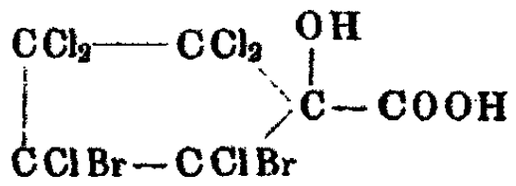
Auf die Anwendung von Brom zu dem angegebenen Zweck sind wir durch Oxydationsversuche gekommen; wie bei der γ:γ-Oxysäure erwähnt wurde oxydirt sich dieselbe bei Gegenwart von Wasser durch Brom glatt zu dem Keton, C_5Cl_5BrO. Es lag nahe denselben Versuch auch mit der β:γ-Säure anzustellen, um ein correspondirendes Keton der ersten Reihe zu erhalten. Ein solches bildet sich aber nicht, sondern wir erhielten — bei kleineren Mengen und günstigen Bedingungen in recht guter Ausbeute, dasselbe Keton, C_5Cl_5BrO, welches wir aus der γ:γ-Säure erhalten hatten.

Diesen Verlauf der Reaction glaubten wir durch Aufnahme von Br_2, Abspaltung von BrCl und nachherige Oxydation erklären zu können:

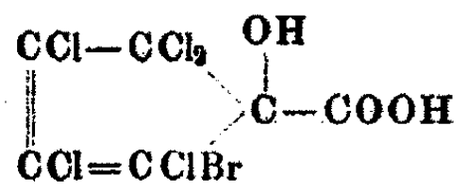
I.



II.



III.



verwandeln, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt. Die im Vacuum getrocknete Substanz wurde analysirt:

I. 0.3476 g lieferten 0.2183 g Kohlensäure und und 0.0262 g Wasser.

II. 0.2051 g lieferten 0.4232 g Chlorsilber und 0.0557 g Pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet für $C_5Cl_6(OPO_3H_2)COOH$	Gefunden I.	II.	
C	17.36	17.13	—	pCt.
H	0.73	0.93	—	»
Cl	51.29	—	51.02	»
P	7.48	—	7.59	»

wir hofften durch Ausschluss von Wasser zu der Säure III gelangen zu können, was aber nicht der Fall war; beim Behandeln mit Brom in der oben erwähnten Weise geht die $\beta:\gamma$-Säure glatt in die $\gamma:\gamma$-Säure über, ohne dass Brom aufgenommen wird, wir erhielten etwa 90 pCt. der angewandten Säure vom Umlagerungsproduct.

0.2725 g lieferten 0.6954 g Halogensilber, welches im Chlorstrom nicht an Gewicht abnahm, also frei von Bromsilber war.

	Berechnet für $C_5Cl_6(OH)COOH$	Gefunden
Cl	65.55	65.31 pCt.

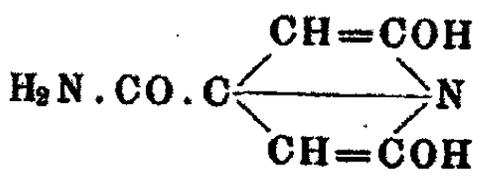
Nebenbei wurde eine kleine Menge des Ketons, C_5Cl_6O erhalten, welches vorhandenen Spuren von Waser seine Entstehung verdankt.

(Fortsetzung folgt.)

120. S. Ruhemann: Zur Constitution des Citrazinamids.

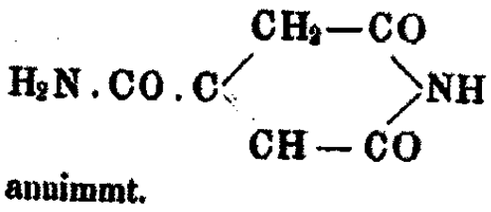
(Eingegangen am 4. März.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich über die Bildung des Amids der Citrazinsäure berichtet und aus seiner Entstehung die Formel

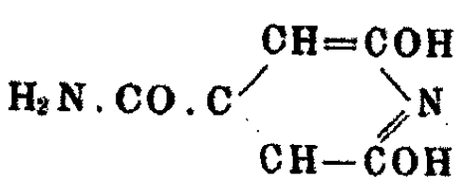


für dasselbe abgeleitet.

In einer kürzlich erschienenen Notiz spricht Hr. Lovén[2]) die Ansicht aus, dass »die Entstehung des Citrazinamids aus Aconitäther weit ungezwungener, seine Bildung aus Acetylcitronensäureäther« wenigstens ebenso leicht zu erklären sei, wenn man für jenes die Formel



oder



annimmt.

[1]) Diese Berichte XX, 799, 3366.

[2]) Diese Berichte XXII, 3053.

Eine solche Auffassung erscheint mir jedoch aus folgenden Gründen nicht gerechtfertigt.

Wären bei der Ringschliessung, welche durch die Einwirkung von Ammoniak auf die genannten Substanzen vor sich geht, nur die Aethergruppen betheiligt, so sollte man erwarten, dass jenes Reagens auch Citronensäureäther selbst in Citrazinamid oder in eine Oximidoverbindung überführen würde. Dies ist jedoch, wie aus den Untersuchungen von Behrmann und Hofmann[1]) hervorgeht, nicht der Fall. Ammoniak verwandelt den Aether der Citronensäure in Citraminsäuren und Citramid.

Würde die von Lovén aufgestellte Formel die Constitution des Citrazinamids ausdrücken, so müsste seiner Entstehung aus Acetylcitronensäureäther die Bildung von Aconitäther vorangehen. Diese Annahme würde zu dem Schlusse berechtigen, dass sich das Citronensäurederivat unter dem Einflusse von Kalilauge in Aconitsäure umwandeln würde, eine Reaction, welche thatsächlich nicht erfolgt: Acetylcitronensäureäther wird dabei in Citronensäure, Essigsäure und Alkohol gespalten[2]).

Diese Thatsachen beweisen, wie ich glaube, die Unhaltbarkeit der von Hrn. Lovén für das Citrazinamid bevorzugten Constitutionsformel.

Cambridge. University Laboratory.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2681.

[2]) Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 129, 192.

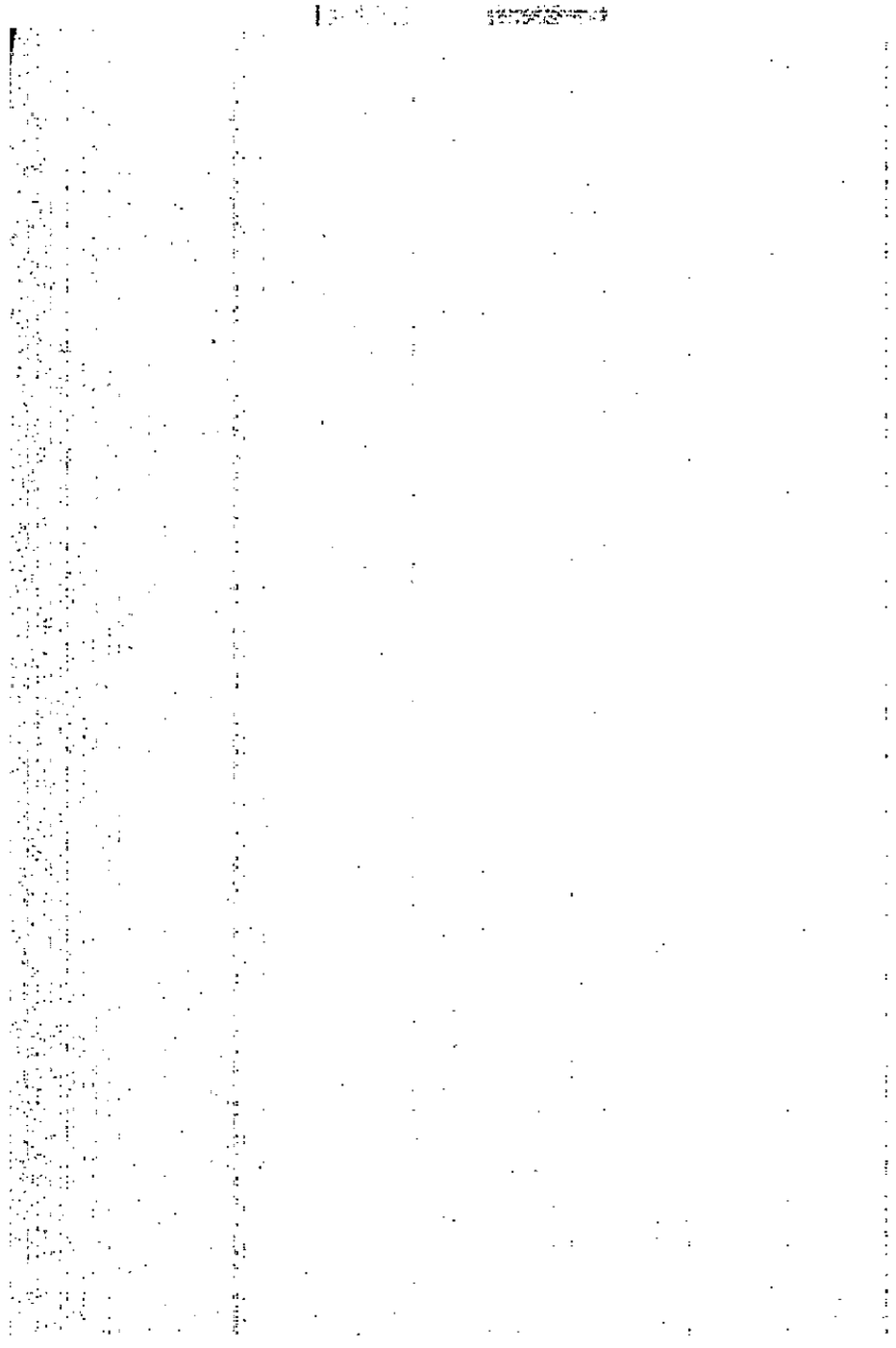
Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 12, S. 1947, Z. 23 v. o. lies: »165.5 — 166.5« statt 145.5 — 146.5.«

» » » » » 1949, » 9 v. u. lies: »mehrwerthigen« statt »nitrirten«

Nächste Sitzung: Montag, 24. März 1890, Abends 7 ½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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



Sitzung vom 24. März 1890.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Kerp, Wilhelm,
Beavis, Charles,
Böddinghaus, Walter,
Voswinkel, Arnold,
Weyer, Heinrich,
} Bonn a. Rh.;

Gansert, Robert,
Krause, Albert H.,
Ritschke, Alexander,
Cantzler, August,
Imhäuser, August,
Fransek, Carl,
} Heidelberg;

Wirsing, Friedrich, Berlin;
Noyes, Arthur A., Leipzig;
Tucker, Greenleaf R., Boston, Mass., U. S. A.;
Hirsch, Benno,
Finster, Ernst,
} Genève;
Pollard, William, Hitchin (Engl.);
Altar, Dr. Sigmund, Schönpriessen;
Schulze, K.,
Bexelius, E.,
} Göttingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Allen, E., stud., agricult.-chem. Laborat., Göttingen (durch B. Tollens und F. Mayer);
Kuwschinow, Iwan, Assist. a. Landwirth. u. Forst-Institut, Nowaja Alexandria (durch J. Bevad und D. Pawlow);
Brendel, Carl, Wilhelmstr. 146,
Dieckmann, W., Birkenstr. 71,
} Berlin (durch F. Rüdorff und G. von Knorre).

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

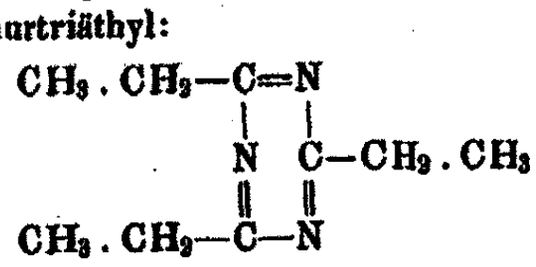
Mittheilungen.

121. Robert Otto: Das Moleculargewicht des starren α-Dichlorpropionitrils.

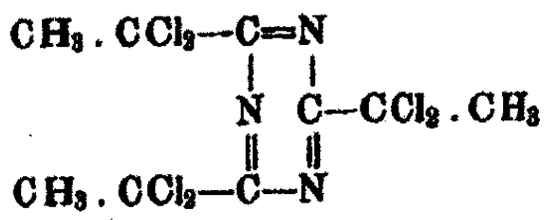
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. März.)

Bereits im Jahre 1860 habe ich nachgewiesen[1]), dass bei der Einwirkung von trockenem Chlorgase auf Propionitril ausser dem flüssigen, der α-Dichlorpropionsäure entsprechenden Disubstitute vom Siedepunkte 104°—107° eine gleich zusammengesetzte starre, bei 73°—74° schmelzende Verbindung und in um so grösserer Menge entsteht, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sich die Chlorirung des Nitrils vollzieht. Da dieses starre α-Disubstitut nicht unzersetzt flüchtig ist, so konnte dessen Moleculargewicht nicht auf dem Wege der Dampfdichtebestimmung festgestellt werden. Durch Behandlung mit Zink und Essigsäure gelang es mir nun in Gemeinschaft mit Karl Voigt[2]) im Jahre 1887, die in Rede stehende Verbindung in ein chlorfreies Product zu verwandeln, welches nach Bildung, molecularer Zusammensetzung und chemischem Verhalten nur als die dem Kyaphenin entsprechende Aethylverbindung aufgefasst und demnach als Cyanurtriäthyl:



angesprochen werden konnte. Unter der Voraussetzung, dass dieses Reductionsproduct in denkbar einfacher Weise sich aus dem starren Dichlorsubstitute bildete, durfte dieses als Hexachlorcyanurtriäthyl:



---

[1]) Ueber die Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl. Ann. Chem. Pharm. **116**, 195, und **132**, 181.

[2]) Zur Kenntniss des starren α-Dichlorcyanäthyls; Ueberführung desselben in das mit dem Kyanäthin isomere Cyanurtriäthyl. J. f. pr. Chemie **36**, 78. J. A. Diese Berichte XX, Ref. 551.

angesehen werden. Der strikte Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist nun durch die Bestimmung der Moleculargrösse nach der Gefriermethode erbracht worden, welche bereitwilligst auf meine Veranlassung der auf diesem Gebiete so verdienstvolle Hr. Dr. Ernst Beckmann in Leipzig ausgeführt hat.

Ich gebe im Nachstehenden die mir gütigst von diesem mitgetheilten Ergebnisse seiner bezüglichen Beobachtungen wörtlich wieder:

Bestimmung des Moleculargewichtes des starren α-Dichlorpropionitrils nach der Gefriermethode.

Lösungsmittel: Eisessig vom Erstarrungspunkt + 16.052.

Moleculare Erniedrigung = 39°.

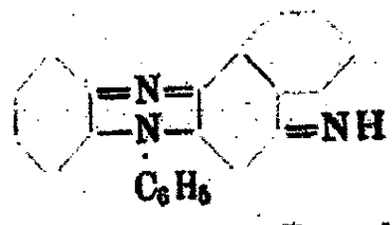
	Substanz Gramm	Eisessig Gramm	Gewichtsprocent auf hundert	Beobachtete Depression	Gefundenes Moleculargewicht
I.	0.1859	24.14	0.770	0.080	375
	0.4302	24.14	1.782	0.190	366
	1.0146	24.14	4.203	0.443	370
	1.6696	24.14	6.92	0.620	391
II.	0.2017	21.96	0.918	0.096	373
	0.5685	21.96	2.589	0.265	381
	1.5365	21.96	7.000	0.715	382

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass das starre α-Dichlorpropionitril trimoleculares Dichlorpropionitril ist. (Ber. für $(C_3H_3Cl_2N)_3$ 372; Gefunden 366 bis 391.)

122. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Induline.

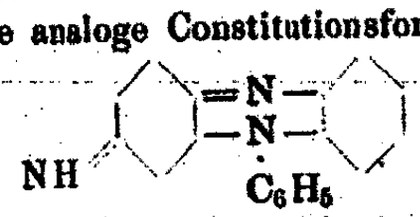
(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer demnächst in Liebig's Annalen erscheinenden Abhandlung haben wir den Beweis gebracht, dass dem einfachsten Indulin der Naphtalinreihe die folgende Constitution zukommt:



= Rosindulin.

Es war demgemäss in der Benzolreihe ein Indulin, $C_{18}H_{13}N_3$ zu erwarten, welchem die analoge Constitutionsformel



zugetheilt werden müsste. Wir glauben nun diese für die Induline typische Substanz in Händen zu haben und wollen uns durch diese vorläufige Mittheilung das Studium derselben reserviren.

Vor Kurzem wurde den Höchster Farbwerken ein Patent [1]) ertheilt, worin ausführlich ein bisher unbekanntes blauviolettes Indulin, $C_{24}H_{18}N_4$, beschrieben wird. Die mitangeführten Analysen lassen dieses Indulin, dessen Salze wasserlöslich sind, als ein neues Individuum mit Sicherheit erkennen.

Das wasserlösliche Indulin, $C_{24}H_{18}N_4$, bildet sich bei der Amidoazobenzolschmelze, wenn bei Gegenwart von reichlichen Mengen salzsauren Anilins nur kurze Zeit bis zum Eintritt der Indulinbildung erhitzt wird.

In analoger Weise lässt sich das neue Indulin, $C_{18}H_{13}N_3$ [2]), gewinnen.

Wir erhitzten ein Gemenge von 160 g Amidoazobenzol, 400 g Anilin und 320 g salzsaurem Anilin bis zum Eintritt der Blaufärbung. Das Gemisch beginnt bei etwa 130° lebhaft zu reagiren und färbt sich intensiv blau. Es wurde dann noch etwa 10 Minuten die Temperatur der Schmelze auf 160° gehalten, dann mit der theoretischen Menge Soda versetzt und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Den Rückstand kochten wir mit 1½ L 30procentiger Essigsäure aus, filtrirten von ungelösten Producten heiss ab und liessen das essigsaure Filtrat langsam abkühlen.

---

[1]) D.-R.-P. No. 50534.

[2]) Mit dem von Nietzki und Otto (diese Berichte XXI, 1591) aus Phenosafranin gewonnenen Product $C_{18}H_{13}N_3$ hat unsere Base nichts zu thun.

Nach mehrtägigem Stehen schied sich aus der Essigsäure eine beträchtliche Menge eines krystallinischen, broncefarbenen Niederschlages ab, welcher das Acetat des Indulins, $C_{24}H_{18}N_4$ enthielt. Die Mutterlauge desselben wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt und schied einen blauen, amorphen Niederschlag ab, welcher ein Gemenge des salzsauren Indulins $C_{18}H_{13}N_3$ mit dem Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ bildet.

Wir stellten uns daraus die Basen dar, trockneten sorgfältig und lösten dieselben in heissem Benzol. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirte zuerst das viel schwerer lösliche Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ aus, später das andere. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Benzol gewannen wir das neue Product in prächtigen, grünschillernden Nadeln, welche bei 135° schmelzen, sich in Aether, Benzol und säurefreiem Alkohol mit fuchsinrother Farbe lösen. Die essigsaure Lösung der Base ist rothviolett; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure blauviolett. Das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz sind in warmem Wasser leichtlöslich und färben die Faser rothviolett an. Analysirt wurde die Base, ferner das salzsaure Salz, $C_{18}H_{13}N_3 . HCl$, dann das salpetersaure Salz, $C_{18}H_{13}N_3 . HNO_3$, und das Golddoppelsalz. Wir werden diese Analysen in Liebig's Annalen ausführlich bringen. Mit concentrirter Salzsäure auf 150° unter Druck erhitzt, spaltet sich Ammoniak ab und bildet sich ein neuer Farbstoff, wahrscheinlich $C_{18}H_{12}N_2O$, dessen Lösungen rothstichiger sind, als die des Indulins und dessen Base eine schöne braunrothe Fluorescenz zeigt.

Gelingt es, das Indulin $C_{18}H_{13}N_3$ auf Phenazin durch Abbau zurückzuführen, so dürfte damit die ganze Indulinfrage im Princip gelöst sein, denn alle anderen Induline der Benzolreihe leiten sich von diesem ab durch Eintritt von Anilidogruppen, oder durch Phenyliren oder drittens durch Eintritt von Resten des Paraphenylendiamins. Namentlich letzteres Product reagirt mit allen Indulinen äusserst leicht, wie dies ja auch von der Praxis längst erkannt wurde. Da nun bei der Amidoazobenzolschmelze sich beträchtliche Massen von Paraphenylendiamin bilden, welche beim längern Erhitzen der Schmelze wieder verschwinden, so ist es klar, dass dasselbe zur Bildung der blauen Induline mit verbraucht wird.

Wir konnten bei unserer oben geschilderten kurzen Amidoazobenzolschmelze grosse Massen des Diamins im reinen Zustande isoliren.

Wir haben uns ferner überzeugt, dass bei allen Indulinbildungen ein Zusatz von Paraphenylendiamin die Reactionstemperatur herabsetzt und die Schmelze rasch intensiv blau werden lässt. Während z. B. Azophenin mit Anilin und salzsaurem Anilin erst bei 180° unter Blaubildung einwirkt, tritt eine rasche Farbentwicklung schon bei 140° ein, wenn man der Schmelze Paraphenylendiamin zusetzt.

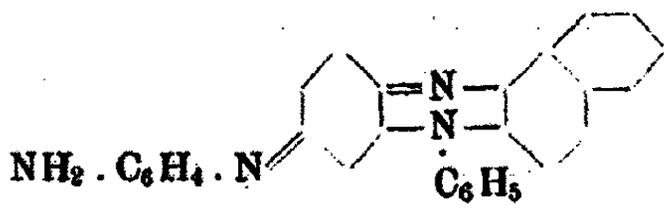
Mit diesem Diamin reagiren Azophenin, Anilidochinonanilid, ferner Anilidonaphtochinonanil, sowie Benzolazo-α-naphtylamin u. s. w. sehr leicht indulinbildend, wenn man diese Körper in alkoholischer Lösung mit Paraphenylendiamin und dessen salzsaurem Salz auf 150—170° erhitzt.

Es drängt sich nun die Frage auf, wie das Paraphenylendiamin auf die Induline einwirkt. Um hierfür Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir das leicht zugängliche Phenylrosindulin (siehe Liebig's Annalen) mit 2 Theilen Paraphenylendiamin und $1^1/_2$ Theilen salzsauren Diamins in alkoholischer Lösung mehrere Stunden unter Druck auf 160° erhitzt. In der Röhre waren broncegläuzende Blättchen des Hydrochlorats eines neuen Rosinduline abgeschieden. Das Salz löst sich mit rothvioletter Farbe in warmem Wasser und ist auch in Alkohol leichtlöslich.

Die Base des Farbstoffs, aus der verdünnten alkoholischen Lösung des Salzes mit Natronlauge abgeschieden, bildet ein fast schwarzes Product, welches, aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, dunkle, broncegläuzende Nadeln vom Schmelzpunkt 247° bildet und in Alkohol mit mattvioletter Farbe löslich ist.

Gefunden für die Base		Ber. für $C_{28}H_{20}N_4$
C	81.3	81.5 pCt.
H	5.2	4.8 »
N	14.1	13.6 »
	100.5	

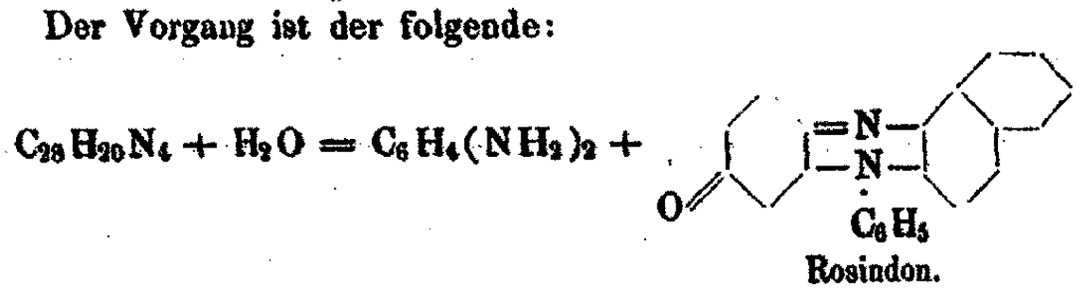
Die Substanz ist demnach Amidophenylrosindulin. Wir konnten leicht nachweisen, dass derselben die Constitution



zukommen muss.

Erhitzt man nämlich die Substanz mit der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Eisessig unter Druck auf 180°, so wird sie glatt in Paraphenylendiamin und Rosindon (siehe Liebig's Annalen) gespalten.

Der Vorgang ist der folgende:



Rosindon.

Letzteres wurde in prächtigen rothen, goldglänzenden Blättchen gewonnen vom Schmelzpunkt 259°.

Wie man hieraus ersieht, wird durch das Paraphenylendiamin die Anilgruppe des Phenylrosinduline durch die Gruppe $=NC_6H_4.NH_2$ ersetzt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des Diamins auf die Benzolinduline ein analoger Vorgang stattfindet. Durch den Eintritt des Paraphenylendiamins wird die Nüance nach Blau hingezogen und das Molekül basischer.

Wir hoffen bald die Indulinfrage im Zusammenhang behandeln zu können, und wollen nur noch anfügen, dass wir auch die von Caro [1]) entdeckten wasserlöslichen Induline in den Kreis der Untersuchung gezogen haben, welche entstehen, wenn salzsaures Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin in neutraler wässriger Lösung erhitzt wird.

Erlangen und Biebrich a/Rhein.

---

123. Otto Fischer und Eduard Hepp: Oxydation des Orthophenylendiamins. II.

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

Vor etwa einem Jahre [2]) theilten wir mit, dass das Oxydationsproduct des *o*-Phenylendiamins mit Eisenchlorid ein Diamidophenazin sei, dessen Amidogruppen sich entweder in verschiedenen Benzolkernen oder in einem befinden könnten. Wir haben das Studium dieses Körpers weiter verfolgt und zunächst eine Revision der Analysen Wiesinger's [3]) bezüglich des salzsauren Salzes vorgenommen, die mit der Formel $C_{12}H_{10}N_4$ sich nicht vereinigen lassen. Wir fanden auch thatsächlich andere Werthe. Das salzsaure Salz, dem nach Wiesinger die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_6O + 5H_2O + 2HCl$ zukommen sollte, besitzt thatsächlich die Zusammensetzung

$$C_{12}H_{10}N_4HCl + 3H_2O.$$

Das Salz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein dargestellt und ergab:

Gefunden beim Trocknen im Wasserstoffstrome bei 110°		Berechnet für $C_{12}H_{10}N_4HCl + 3aq$
H_2O	18.2	17.9 pCt.

[1]) Siehe dessen Artikel über Induline in Fehling's Handwörterbuch.
[2]) Diese Berichte XXII, 355.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 224, 353.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4HCl$
C	58.49	58.4 pCt.
H	5.07	4.5 »
Cl	14.79	14.4 »

Für das schwefelsaure Salz, welches in chromsäureanhydridähnlichen Nadeln krystallisirt, hat Wiesinger die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_6OH_2SO_4 + 3aq$ aufgestellt. Die von demselben gefundenen Werthe lassen sich jedoch auch mit der Formel $(C_{12}H_{10}N_4)_2H_2SO_4 + 3aq$ in Einklang bringen.

In unserer letzten Mittheilung erwähnten wir des Diacetyldiamidophenazins. Wir haben neuerdings auch die Diformylverbindung dargestellt. Dieselbe wird durch mehrstündiges Kochen der Base mit concentrirter Ameisensäure und trocknem ameisensauren Natron als rothgelbe krystallinische, in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether u. s. w. sehr schwer lösliche Masse erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_2$
N	20.3	20.9 pCt.

Constitution des Diamidophenazins. Die Bildung einer Diacetyl- und Diformylverbindung musste von vornherein dagegen sprechen, dass beide Amidogruppen in einem Benzolkern sich befinden, da man in diesem Falle bei der Einwirkung von Essigsäure oder Ameisensäure Anhydrobasen erwarten musste. Andererseits sprechen jedoch die folgenden Thatsachen für ein Orthodiamin. Zunächst gelang es niemals, durch salpetrige Säure eine normale Diazoverbindung zu erzeugen, dann giebt das salzsaure Diamidophenazin mit Benzaldehyd bei 100° schon Salzsäure ab (Ladenburg's Reaction der Orthodiamine), drittens gelang es, durch Einwirkung von Benzil ein Chinoxalinderivat zu erhalten.

Benzil und Diamidophenazin. 1 g Diamidophenazin wurde mit 2 g Benzil und 20 g Alkohol etwa ½ Stunde lang gekocht, darauf 5 g Eisessig zugesetzt und noch 1 Stunde das Kochen fortgesetzt. Nach längerem Stehen ist das Reactionsproduct in Form von tiefbraunen glänzenden Blättchen abgeschieden, die mit verdünntem Alkohol und Essigsäure gut ausgewaschen und dann durch häufiges Umkrystallisiren aus Toluol gereinigt wurden. Man erhielt so rothbraune metallglänzende Blättchen, welche sich beim Erhitzen zersetzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet, lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{16}N_4$
C	81.1	81.2 pCt.
H	4.4	4.2 »
N	14.9	14.6 »

Der Vorgang ist also $C_{12}H_{10}N_4 + C_{14}H_{10}O_2 = C_{26}H_{16}N_4 + 2H_2O$.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass das Diamidophenazin ein Orthodiamin ist, demselben kommt daher die Constitutionsformel

zu.

Diese ist auch in Uebereinstimmung mit den Ansichten von Kehrmann [1]) und Nietzki [2]), welche zwar directe experimentelle Beweise für die Constitution des Oxydationsproductes des Orthophenylendiamins nicht gebracht haben.

Dioxyphenazin, $C_{12}H_8N_2O_2$. Wird Diamidophenazin mit etwa 10 Theilen concentrirter Salzsäure unter Druck auf 200° erhitzt, so wird Ammoniak abgespalten und das Hydrochlorat des Dioxyphenazins in schönen braunrothen Krystallen abgeschieden. Dasselbe wird gereinigt durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ueberführung in das schön krystallisirte Sulfat, welches mehrere Male aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt werden muss, weil bei der Einwirkung der Salzsäure auf Diamidophenazin auch immer etwas Oxyamidophenazin entsteht, welches schwer zu entfernen ist.

Das so gebildete Sulfat besitzt die Zusammensetzung

$$(C_{12}H_8N_2O_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O.$$

	Gefunden (bei 110° getrocknet)	Berechnet
H_2O	6.9	6.5 pCt.
N	10.0	9.9 »

Das Dioxyphenazin wird aus dem Sulfat durch Sodalösung abgeschieden und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rothgelben Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches auch bei 100° nur sehr langsam entweicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2 + {}^1/_2$ aq
C	64.6	65.1 pCt.
H	4.3	4.1 »
N	12.6	12.7 »

Diacetyldioxyphenazin. 1 g Dioxyphenazin wurde mit 15 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat einige Stunden gekocht. Beim Eingiessen in Wasser schieden sich gelbliche Nadeln aus. Dieselben wurden aus heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und so in schwachgelben schönen Tafeln vom Schmelzpunkt 230° erhalten. Das Diacetyldioxyphenazin ist eine schwache Base.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_4$
N	9.4	9.8 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 1983.
[2]) Diese Berichte XXII, 3039.

o-Phenylendiamin und Jodcyan.

Vor längerer Zeit [1]) studirten Hübner und Frerichs die Einwirkung dieser Körper und erhielten dabei eine gelbe Base, welche rothe Salze bildet. Sie ertheilten ihrer Substanz die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4$ und glaubten deren Constitution durch das Bild

$$C_6H_4<\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_6H_4$$

ausdrücken zu können.

Es musste sehr auffallen, dass ein derartiger Körper gefärbt sei, und dies, sowie die Beschreibung der Salze liessen bei uns die Vermuthung entstehen, dass der aus Jodcyan und *o*-Diamin sich bildende Körper Diamidophenazin sei. Bei Wiederholung jener Reaction fanden wir Folgendes: Das durch Zusammenreiben von *o*-Phenylendiamin mit Jodcyan unter Erwärmung sich bildende zuerst flüssige, dann feste Product wurde mit Alkohol ausgezogen, filtrirt und heiss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten waren schöne rothe Nadeln abgeschieden, die in heissem Wasser gelöst und mit heissem Ammoniak versetzt, schöne gelbe Nadeln abschieden. Das ganze Verhalten dieser Substanz musste jeden Zweifel ausschliessen, dass Hübner's Substanz thatsächlich Diamidophenazin sei. Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse der Base ausgeführt:

	Gefunden (bei 110° getrocknet)	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$
C	68.37	68.57 pCt.
H	4.98	4.8 «
N	26.6	26.6 «

Die Substanz von Hübner und Frerichs hat also nicht die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4$, sondern $C_{12}H_{10}N_4$. Das Jodcyan hat also lediglich oxydirend gewirkt.

Oxydation des Orthophenylendiamins mittelst Amidoazokörpern.

Die wasserstoffentziehende Wirkung der Amidoazokörper ist durch viele Untersuchungen klar gestellt, so bei der Indulinbildung, ferner bei der Rosindulinbildung aus Benzol-azo-Naphtylamin oder ähnlichen Substanzen, ferner bei den schönen Synthesen der Eurhodine aus *o*-Amidoazokörpern und *α*-Naphtylamin von O. N. Witt. So erhält z. B. Witt aus *o*-Amidoazotoluol und *α*-Naphtylamin eine Monamidoverbindung des *β*-Naphtophenazins.

Wir haben ähnliche Versuche angestellt über die directe Wirkung von Amidoazosubstanzen auf das Orthophenylendiamin respective analoge Orthodiamine. Wir hofften dabei zu Diamidophenazinen zu gelangen.

---

[1]) Diese Berichte IX, 777 und X, 1715.

Es zeigte sich jedoch, dass als Hauptproducte nur Monamidophenasine respective Eurhodine entstehen.

Wir haben zunächst die Einwirkung des sehr reactionsfähigen Benzolazo-*α*-Naphtylamins auf Diamine studirt.

1 Molekül Orthophenylendiamin wurde mit 1 Molekül salzsaurem Benzol-azo-*α*-Naphtylamin und etwa 10 Theilen absolutem Alkohol unter Druck 5—6 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten waren in der gelbrothen Lösung dunkle rothe Krystalle abgeschieden, während die Mutterlauge beim Eindampfen mit Salzsäure neben Chlorammonium und salzsaurem Anilin noch eine weitere Menge schwer löslicher rother Krystalle, ausserdem jedoch auch noch andere harzige Producte abschied. Zur Reinigung wurden die rothen Krystalle, welche sich als das salzsaure Salz einer gelben, schön grün fluorescirenden Base erkennen liessen, nochmals aus heissem, salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei granatrothe feine Nadeln erhalten wurden. Dieselben sind in warmem Wasser mit orangerother Farbe löslich, werden jedoch beim Kochen der Lösung theilweise in Base und Salzsäure zerlegt. Die Base krystallisirt am besten aus siedendem Alkohol entweder in schönen glänzenden Blättchen oder in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 264°. Die Base ist unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Benzol, Aether, kaltem Alkohol. Die Lösungen zeigen eine schöne gelbgrüne Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure ist grün. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{11}N_3$
C	79.4	78.3 pCt.
H	4.55	4.5 «
N	17.2	17.1 «

Das salzsaure Salz ergab nach dem Trocknen bei 100° für $C_{16}H_{11}N_3HCl$ den entsprechenden Salzsäuregehalt:

	Gefunden	Berechnet
HCl	12.4	12.9 pCt.

Das Platinsalz, erhalten durch Eintragen der salzsauren, mit verdünntem Alkohol versetzten Lösung in überschüssige heisse Platinchloridlösung, bildet schwerlösliche, sehr feine rothe Nadeln.

	Gef. (bei 100° getrocknet)	Ber. für $(C_{16}H_{11}N_3HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	22.3	21.7 pCt.

Das Golddoppelsalz, wie das Platinsalz erhalten, krystallisirt in gelbrothen, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslichen Blättchen.

	Gef. (bei 100° getrocknet)	Ber. für $C_{16}H_{11}N_3HCl + AuCl_3$
Au	34.2	33.9 pCt.

Acetylproduct. Diese Substanz bildet sich leicht beim Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Sie ist sehr schwer löslich und scheidet sich schon während des Kochens als hellgelbes krystallinisches Pulver ab, welches aus Eisessig nochmals umkrystallisirt wurde.

	Gef. (bei 120° getrocknet)	Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O$
C	75.4	75.2 pCt.
H	4.7	4.5 »

Einwirkung von concentrirter Salzsäure.

Erhitzt man die Base $C_{16}H_{11}N_3$ mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure unter Druck auf 180—200° während einiger Stunden, so wird sie glatt in Ammoniak und in $C_{16}H_{10}N_2O$ zerlegt:

$$C_{16}H_{11}N_3 + H_2O = C_{16}H_{10}N_2O + NH_3.$$

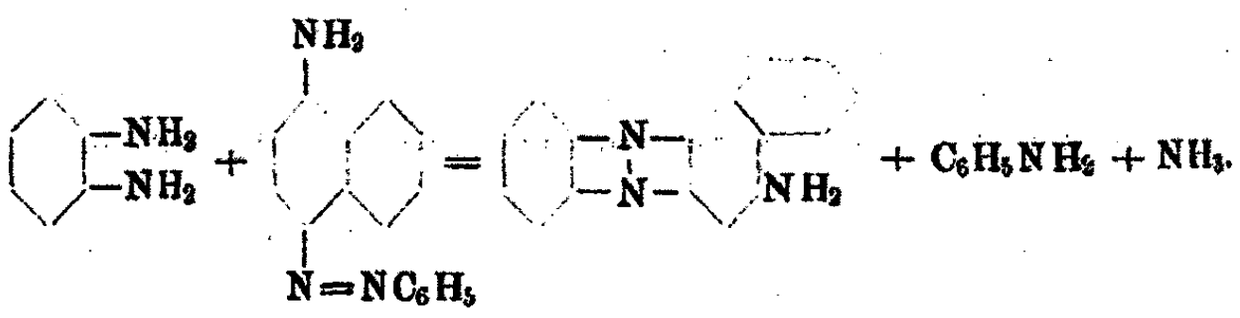
In der Röhre fanden sich beim Erkalten dicke rothe Prismen von grünem Oberflächenschimmer, welche das Hydrochlorat des Körpers $C_{16}H_{10}N_2O$ darstellten. Diese Substanz ist gleichzeitig Base und Phenol. Sie löst sich mit röthlichgelber Farbe leicht in heisser verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Essigsäure in Form von rothen Flocken abgeschieden, welche nach längerem Stehen sich in kleine Nadeln verwandeln. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Substanz in schönen röthlichen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}ON_2$
N	11.6	11.4 pCt.

Naphtophenazin. Mischt man die Substanz $C_{16}H_{10}N_2O$ mit der 15fachen Menge Zinkstaub und glüht das Gemenge, so destillirt in die Vorlage ein krystallinisches Product, welches durch Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne hellgelbe Nadeln bildet, welche sich nach Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem bekannten Naphtophenazin (Schmp. 142°) identisch erwiesen.

Nach diesem Verhalten ist die aus o-Phenylendiamin und Benzolazo-α-Naphtylamin entstehende Substanz als α-Amido-α-Naphtophenazin zu bezeichnen.

Der Vorgang bei ihrer Bildung lässt sich sonach in folgender Weise ausdrücken:



Die Substanz bildet ein vollkommenes Analogon des von O. N. Witt aus *o*-Amidoazotoluol und *α*-Naphtylamin erhaltenen Eurhodins $C_{17}H_{13}N_3$.

Wir gedenken die Ausdehnbarkeit der Reaction noch an einigen Beispielen zu studiren.

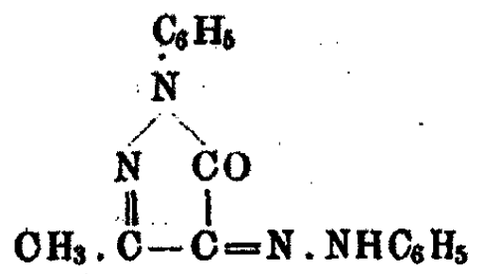
Zum Schlusse bemerken wir noch, dass wir bei der Ausführung obiger Versuche von den HHrn. Dr. F. Joedicke und Dr. Max Busch trefflichst unterstützt worden sind.

Erlangen und Biebrich a. Rhein.

124. K. Buchka und Ch. Sprague: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester.

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

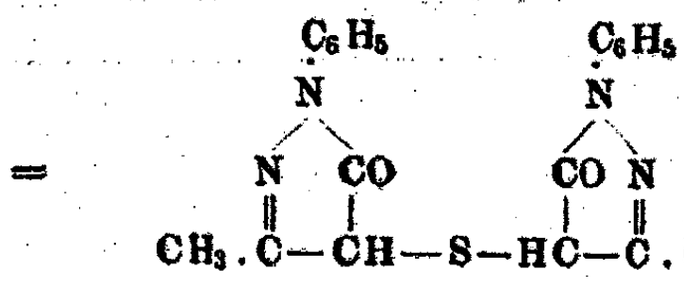
In unserer, in diesen Berichten XXII, S. 2541—2556 mitgetheilten Untersuchung über den Thiacetessigester erwähnten wir auch u. A., dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Thiacetessigester neben einer gelben, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung, deren Zusammensetzung nach dem Ergebnisse der Analysen durch die Formel $(C_{10}H_8N_2SO)x$ wahrscheinlich wiederzugeben sei, in reichlicher Menge das zuerst von Knorr erhaltene Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon:



(Schmelzpunkt 156°) entstehe.

Wir führten die Bildung dieser Verbindung darauf zurück, dass durch die Einwirkung von 2 Molekülen Phenylhydrazin auf 1 Molekül Thiacetessigester zunächst wahrscheinlich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4SO_2$ in folgender Weise entstehe:

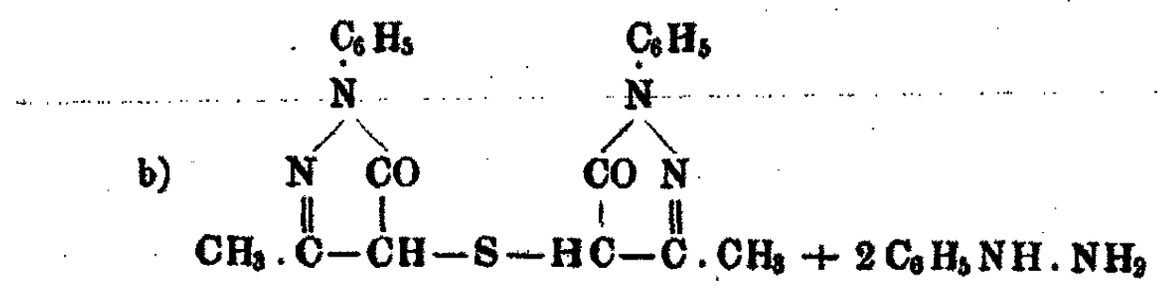
a) $CH_3.CO.CH.COOC_2H_5$ S $CH_3.CO.CH.COOC_2H_5$ + 2 $C_6H_5NH.NH_2$ =



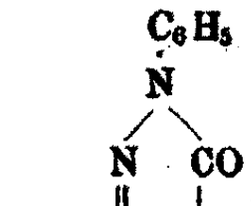
$CH_3.C{=}CH{-}S{-}HC{=}C.CH_3 + 2H_2O + 2C_2H_5OH,$

und dass diese Verbindung bei der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin theilweise sich sogleich in folgender Weise weiter unter Bildung des erwähnten Hydrazons umsetze:

b)



$CH_3.C{=}CH{-}S{-}HC{=}C.CH_3 + 2C_6H_5NH.NH_2$ = 2



$CH_3.C{=}C{-}N.NHC_6H_5 + H_2S + 2H_2.$

Wenn nun auch mit dieser Erklärung die Beobachtungen im Einklange standen, dass bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge sich bildet, dass ferner das Phenylhydrazin theilweise durch den freigewordenen Wasserstoff zu Anilin reducirt wird, und dass endlich um so mehr von dem Hydrazon entsteht, je mehr Phenylhydrazin in Anwendung kommt; so bedurfte doch die Annahme noch einer weiteren experimentellen Stütze, dass das erste Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester die nach der Gleichung a) angenommene, aber bis dahin noch nicht nachgewiesene Verbindung $C_{20}H_{18}N_4SO_2$ sei. Zu diesem Zwecke untersuchten wir die Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester unter den verschiedensten Bedingungen, unter Anwendung wechselnder Mengenverhältnisse beider Reagentien, unter Verwendung eines Lösungsmittels, und ohne ein solches, bei niederer und bei hoher Temperatur. Dabei ergab es sich, dass in der That, abweichend von dem Verlaufe der bei Einwirkung beider Reagentien auf einander ohne ein Lösungsmittel eintretenden Umsetzung, bei Anwendung eines Lösungsmittels, und zwar von Eisessig, nicht das Phenylmethylpyrazolonketophenyl-

hydrazon, oder der erwähnte unlösliche Körper, sondern ein farbloser, durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneter, basischer und schwefelhaltiger Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4SO_2$ erhalten wird.

Es war unsere Absicht, über die Entstehung und die Eigenschaften dieser Verbindung, im Zusammenhang mit einigen weiteren Mittheilungen über den Thiacetessigester, erst nach dem Abschluss der letzteren Untersuchungen zu berichten. Die in dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte XXIII, S. 559 enthaltene Mittheilung von A. Michaelis und B. Philips »Zur Kenntniss des Thiacetessigesters« veranlasst uns aber, unsere Beobachtungen über die Entstehung und die Eigenschaften der Verbindung $C_{20}H_{18}N_4SO_2$, soweit dieselben abgeschlossen sind, schon jetzt mitzutheilen.

Unsere Untersuchung hat nämlich ergeben, dass diese Verbindung in der That derjenige Körper ist, dessen Entstehung wir bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester nach der Gleichung a) zuerst erwarteten, und den man als

Thiophenylmethylpyrazolon

bezeichnen kann.

Zur Darstellung dieser Verbindung aus dem Thiacetessigester verfährt man am besten so, dass man den Thiacetessigester (1 Mol.) in nicht zu wenig Eisessig auflöst, und zu der durch Wasser zu kühlenden Lösung langsam eine Lösung der berechneten Menge von Phenylhydrazin (2 Mol.), gleichfalls in Eisessig, tropfenweise hinzufügt. Die erhaltene Lösung färbt sich beim Stehen bei Zimmertemperatur allmählich roth, und scheidet nach mehreren Stunden gelbliche Krystalle aus. Dieselben werden abfiltrirt, zu ihrer Reinigung mit concentrirter Salzsäure übergossen, und das erhaltene salzsaure Salz aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe bildet schöne farblose Krystalle. Dieselben werden darauf durch Auflösen in Ammoniak wieder zerlegt. Durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure wird die freie Base abgeschieden, und diese, nachdem sie abfiltrirt und bei 100° getrocknet worden, schliesslich aus Methyl- oder Aethylalkohol, Benzol oder Aceton umkrystallisirt. Die aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisirte Verbindung bildet prachtvoll glänzende, farblose kleine Blättchen.

Die erhaltene schwache Base besitzt die Eigenschaft, dass sie beim Auskrystallisiren aus den genannten Lösungsmitteln einen Theil des letzteren molecular bindet. Beim längeren Liegen an der Luft, oder schneller beim Erhitzen auf 100°, entweicht der Krystallalkohol, das Krystallbenzol u. s. w. aber wieder, und bei stärkerem Erhitzen findet bei ungefähr 183° ein Zerfall der Verbindung statt, ohne dass ein Schmelzen beobachtet wird.

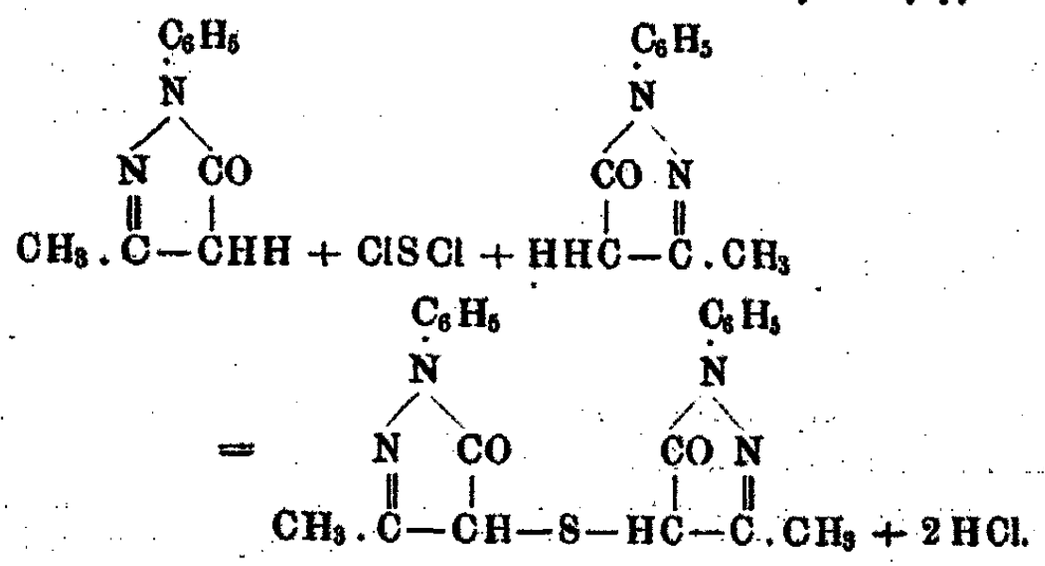
Der Analyse der Verbindung stellten sich anfangs einige experimentelle Schwierigkeiten in den Weg, indem mehrfach Zahlen gefunden wurden, welche weder mit den von der Theorie geforderten Werthen, noch auch unter sich übereinstimmten. Bei sorgfältiget ausgeführter Analyse der gleichfalls auf das sorgfältigste gereinigten und bis zum constanten Gewicht bei 110° getrockneten Verbindung wurden aber schliesslich Zahlen gefunden, welche mit den theoretisch berechneten Werthen völlig übereinstimmten.

Es ergab sich nämlich:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{18}N_4SO_2$
C	63.33	63.27	63.44 pCt.
H	4.85	4.88	4.77 »
N	15.09	—	14.85 »
S	8.56	8.44	8.48 »

Diese Ergebnisse der Analyse stehen also im Einklange mit der Annahme, dass die vorliegende Verbindung das Thiophenylmethylpyrazolon sei.

Wenn diese Verbindung aber wirklich die angenommene Zusammensetzung besitzt, so muss sie auch erhalten werden können bei der Einwirkung von Zweifachchlorschwefel auf Phenylmethylpyrazolon:



Diese Reaction führt nun in der That auch in glatter Weise wiederum zum Thiophenylmethylpyrazolon. Man verfährt dabei am besten folgendermaassen:

Phenylmethylpyrazolon (2 Mol.), nach der Methode von Knorr dargestellt, wird in soviel Chloroform gelöst, dass die Lösung auch beim Erkalten klar bleibt. Zu dieser Lösung lässt man den Zweifachchlorschwefel (1 Mol.), mit etwas Chloroform verdünnt, langsam unter Abkühlen hinzufliessen. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich schöne Krystalle aus der Lösung aus, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Dieselben stellen das salzsaure Salz des Thiophenylmethylpyrazolons dar, das mit einem Molekül Krystallalkohol

krystallisirt, und die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4SO_2 . HCl + C_2H_6O$ besitzt. Die Analyse ergab:

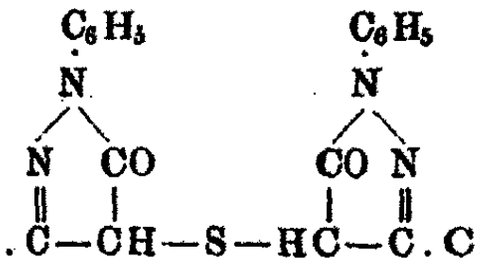
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4SO_2 . HCl + C_2H_6O$
S	7.17	6.96 pCt.
Cl	7.77	7.70 »

Durch Auflösen des salzsauren Salzes in Ammoniak, und Ansäuern der erhaltenen Lösung mit verdünnter Essigsäure wird die freie Base ausgefällt, die abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Die Analyse der bei 110° in einer Kohlensäureatmosphäre getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4SO_2$
C	63.54	—	63.44 pCt.
H	4.87	—	4.77 »
N	14.75	14.81	14.85 »
S	8.75	8.57	8.48 »

Das Ergebniss der Analyse wie die gesammten Eigenschaften dieser Verbindung zeigen, dass dieselbe mit der aus dem Thiacetessigester und Phenylhydrazin in Eisessiglösung erhaltenen Base völlig identisch ist.

Die Entstehung des salzsauren Salzes der Base bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf das Phenylmethylpyrazolon ist aber gleichzeitig als ein Beweis für die von uns angenommene Constitutionsformel:

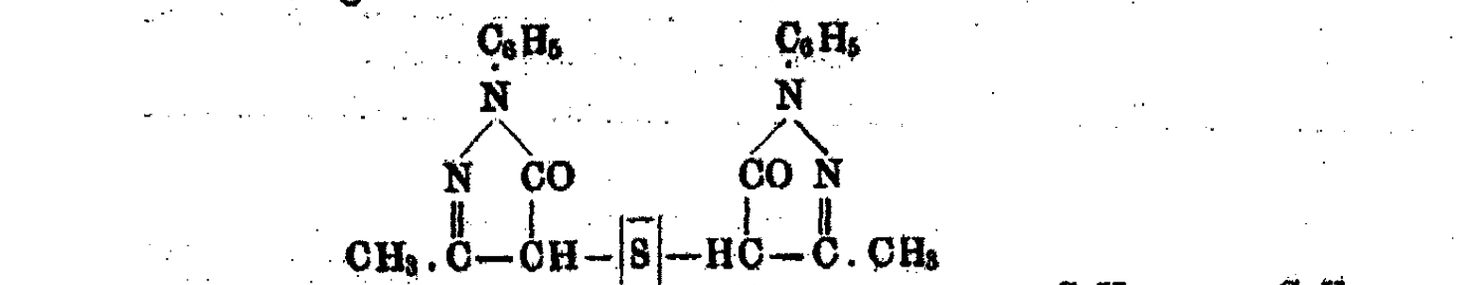


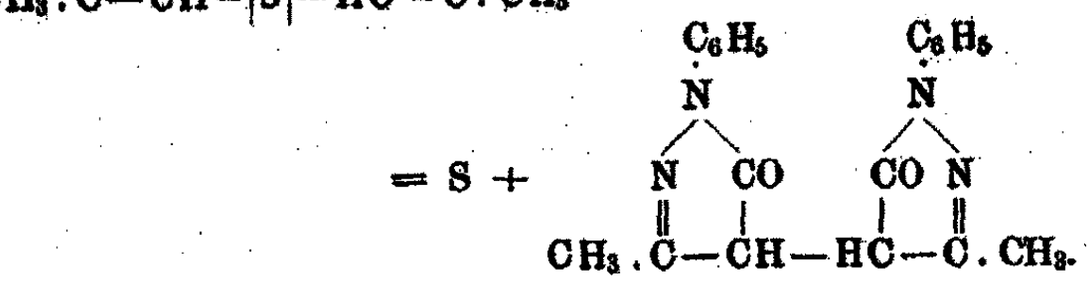
$$CH_3 . C{-}CH{-}S{-}HC{-}C . CH_3$$

anzusehen.

Das Thiophenylmethylpyrazolon, das in Alkohol, Benzol, Aceton schwer löslich ist, besitzt schwach basische Eigenschaften, und bildet nur mit starken Säuren beständige Salze. Auch in Alkalien, sowie in Barytwasser löst sich die Base auf, und wird auf Zusatz verdünnter Säuren unverändert wieder abgeschieden. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin geht das Thiophenylmethylpyrazolon — in der eingangs bereits erwähnten Weise — in das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon über. Daneben entsteht in kleiner Menge das von Knorr zuerst erhaltene Bisphenylmethylpyrazolon. Die Entstehung dieser letzteren Verbindung ist gleichfalls in vollem Einklange mit der angenommenen Formel des Thiophenylmethylpyrazolons: es wird der Schwefel aus demselben ausgeschieden, und die beiden vorher

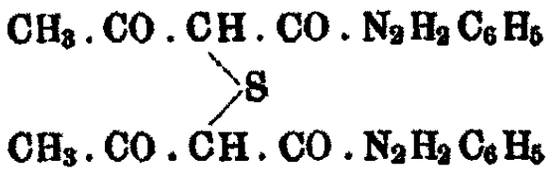
durch das Schwefelatom verbundenen Phenylmethylpyrazolonreste vereinigen sich mit einander:





In der oben erwähnten Arbeit theilen nun A. Michaelis und B. Philips mit, dass sie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thiacetessigester (in alkoholischer Lösung) wie wir das bei 156° schmelzende Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon erhielten, dass aber bei der Einwirkung beider Reagentien auf einander in Eisessiglösung, und in der Kälte, eine andere farblose und schwefelhaltige Verbindung entstehe. Die erhaltene Verbindung ist nach den Angaben der genannten Chemiker in Eisessig schwer, in heissem Alkohol etwas leichter löslich, zersetzt sich bei 185°, und geht, in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin erwärmt, wieder in das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon über.

Die Bildungsweise dieser Verbindung und ihre gesammten Eigenschaften setzen es nun ausser Zweifel, dass der von Michaelis und Philips erhaltene Körper identisch mit unserem Thiophenylmethylpyrazolon ist. Allerdings aber fanden die genannten Autoren bei der Analyse Werthe, welche auf die Formel $C_{20}H_{22}O_4N_4S$ stimmen [1]), und leiten dieselben hieraus — jedoch mit Vorbehalt — die Ansicht ab, dass die vorliegende Verbindung ein Thiacetessigsäurephenylhydrazid:



sei.

Die Erfahrungen, die von uns bei den vielfach ausgeführten Analysen der nach der einen und nach der anderen Methode dargestellten Verbindung gemacht wurden, machen es jedoch wahrscheinlich, dass die Abweichungen der von Michaelis und Philips gefundenen Zahlen von den für unsere Formel $C_{20}H_{18}N_4SO_2$ theoretisch geforderten

---

[1]) Durch einen Druckfehler wohl ist in jener Mittheilung die Formel $C_{20}H_{22}O_4N_2S$ statt $C_{20}H_{22}O_4N_4S$ angegeben.

Werthen wesentlich durch die Schwerverbrennlichkeit der Substanz bedingt waren; vielleicht enthielt dieselbe auch noch Krystallalkohol.

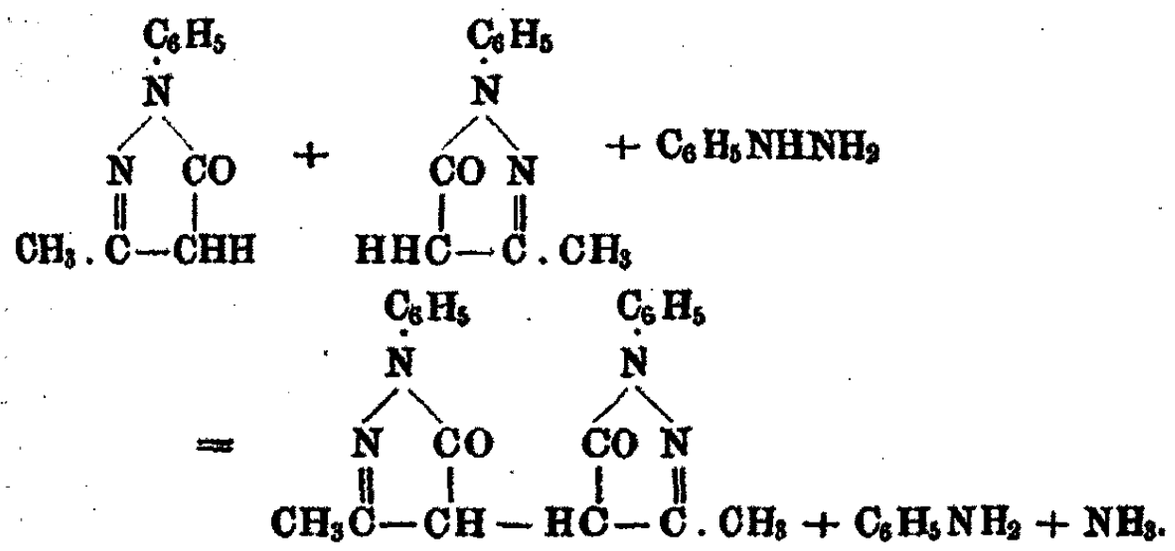
Bei dieser Gelegenheit sei übrigens erwähnt, dass die von uns zur quantitativen Bestimmung des Krystallalkohols und des Krystallbenzols angestellten Versuche nur Annäherungszahlen ergaben, da die frisch umkrystallisirte Verbindung, wie schon früher angegeben, anscheinend schon beim Liegen an der Luft einen Theil des molecular gebundenen Lösungsmittels wieder abgiebt.

Der von uns aus unseren Versuchen gezogene Schluss, dass die von Michaelis und Philips erhaltene Verbindung mit unserm Thiophenylmethylpyrazolon identisch sei und die von uns angegebene Zusammensetzung besitze, findet übrigens eine weitere Stütze auch noch dadurch, dass die Entstehung des Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazons aus dieser Verbindung in einfacherer Weise mit der von uns aufgestellten Formel, als mit der eines Thiacetessigsäurephenylhydrazides in Einklang zu bringen ist.

Es ergiebt sich dann im wesentlichen eine vollständige Uebereinstimmung in dem Verhalten des Acetessigesters wie des Thiacetessigesters gegen Phenylhydrazin.

In beiden Fällen werden Abkömmlinge des Pyrazolons, und zwar zunächst aus dem Acetessigester das Phenylmethylpyrazolon, aus dem Thiacetessigester das Thiophenylmethylpyrazolon gebildet.

Das Phenylmethylpyrazolon bildet ferner bei weiterer Einwirkung von Phenylhydrazin nach den früher mitgetheilten Versuchen von Rockwood[1]) in kleiner Menge das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon; hauptsächlich aber wird, indem aus zwei Molekülen des Phenylmethylpyrazolons zwei Wasserstoffatome herausgenommen werden, und die so entstehenden einwerthigen Reste sich unter einander binden, Bisphenylmethylpyrazolon gebildet; der frei werdende Wasserstoff aber reducirt das überschüssige Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak:



[1]) Diese Berichte XXII, 2547.

Aus dem Thiophenylmethylpyrazolon kann gleichfalls unter einfacher Abscheidung von Schwefel, wie oben schon angeführt wurde, das Bisphenylmethylpyrazolon, jedoch in nur geringer Menge gewonnen werden. Der Verlauf der Reaction wird hier der Hauptsache nach aber dadurch ein anderer als beim Phenylmethylpyrazolon, dass die durch das Eingreifen des zweiwerthigen Schwefels in die beiden Moleküle des Acetessigesters, bezw. des Phenylmethylpyrazolons, entstandene Gruppe:

$$=CH-S-HC=$$

leichter angreifbar durch das Phenylhydrazin ist, als die Methylengruppe $=CH_2$ der zuletzt genannten beiden Verbindungen.

Es entsteht daher hier vorwiegend in der bereits angeführten Weise das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon.

Abgesehen von der auffallenden Thatsache, die auch Michaelis und Philips hervorheben, dass bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Thiophenylmethylpyrazolon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur schon ein Austritt von Wasserstoff, bezw. eine Reduction des überschüssigen Phenylhydrazins erfolgt, bleibt nun vor allem noch die Natur der von uns wiederholt schon erwähnten, in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslichen, bei unmittelbarer Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester sich bildenden Verbindung aufzuklären.

Der Umstand, dass dieselbe durch Umkrystallisiren nicht zu reinigen ist, und dass sie daher auch schwierig oder kaum von nebenbei entstandenem Bisphenylmethylpyrazolon getrennt werden kann, stellt sich ihrer Untersuchung hindernd in den Weg. Vielleicht liegt auch nicht einmal ein einheitlicher Körper, sondern ein unreines Gemisch vor. Weitere Versuche müssen dies zeigen.

Ueber die Fortsetzung der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen, die nach verschiedenen Richtungen hin zu einer weiteren Verfolgung Veranlassung geben, werden wir demnächst weiter berichten, und bitten wir die Fachgenossen, uns die ungestörte Beendigung der bereits im Gange befindlichen Untersuchungen vorläufig überlassen zu wollen.

Nachschrift. Nach Absendung der vorstehenden Mittheilung an die »Berichte« machte Hr. Prof. Michaelis mich brieflich darauf aufmerksam, dass die von ihm und B. Philips erhaltene und zum Zweck der Identificirung des Thiacetessigesters dargestellte Verbindung: $C_{20}H_{22}O_4N_4S$ vielleicht eine moleculare Vereinigung unseres Körpers $C_{20}H_{18}O_2N_4S$ mit Wasser sei, oder, weniger gut zu den bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmend, die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_2N_4S + C_2H_5OH$ besitze. Da die frisch umkrystallisirte Verbindung das molecular gebundene Lösungsmittel sehr leicht zu verlieren scheint,

so haben wir, wie erwähnt, die bei 100° getrocknete Substanz analysirt. Wir werden aber nunmehr nochmals Versuche vornehmen, um zu entscheiden, ob das Thiophenylmethylpyrazolon aus wässerigem Alkohol mit Krystallwasser, oder mit Krystallalkohol und eventl. mit wie vielen Molekülen, krystallisirt. K. Buchka.

Göttingen. Universitätslaboratorium, den 13. März 1890.

---

125. J. F. Eykman: Ueber die Umwandlung von Allyl- in Propenylbenzolderivate, ihre Dispersion und Refraction.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XXII, 2736) habe ich durch Vergleichung der Brechungsverhältnisse einiger metamerer Körperpaare nachweisen können, dass die Ursache der bedeutenden Differenzen zwischen den Dispersionen und Refractionen der Allyl- und Propenylbenzolderivate nur in der verschiedenen Stellung der Doppelbindung in der C_3H_5-Gruppe gesucht werden kann, weil die damals geprüften Körper, Methylchavicol und Anethol, Eugenol und Iseugenol, Safrol und Isosafrol, eben keinen anderen Unterschied in ihrer Constitution aufwiesen. Da die gefundenen Dispersionen, sowohl für die Allyl-, wie für die Propenylreihe, nahezu constant sich erwiesen, liess sich die Bestimmung der Dispersion auch als Hülfsmittel[1]) benutzen zur Beantwortung mehrerer Fragen bezüglich der Stellung der Doppelbindung in den Seitenketten vieler Benzolderivate. Sie konnte z. B. dazu beitragen, Klarheit zu schaffen in der Constitution der zahlreichen Isomeren, welche auf verschiedenem Wege aus solchen Körpern dargestellt worden sind, z. B. flüssiges Metanethol aus Anethol durch Erhitzen mit Chlorzink (Gerhardt), isomeres Safrol durch Erhitzen von Safrol mit Natrium auf 200° (Poleck und Schiff)

---

[1]) Ein derartiges Hülfsmittel dürfte willkommen sein, weil es keine einfache chemische Beweisführung für die Stellung der Doppelbindung giebt. Die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation kann z. B. nicht als zuverlässiges Kriterium für die Propenylgruppe gelten. Vor Kurzem hat Poleck (diese Berichte XXII, 2862) noch Essigsäure unter den Oxydationsproducten des Safrols constatirt, wiewohl ich durch die optische Prüfung, sowie durch Vergleich mit synthetisch dargestelltem Isosafrol beweisen konnte, dass Safrol kein Propenyl-, sondern ein Allylderivat ist

isomeres Apiol beim Erhitzen des Apiols mit alkoholischem Kali (v. Gerichten) u. s. w. Ueber einige weitere sich hierauf beziehende Versuche sei hier berichtet.

Cubebin.

Nach Heldt[1]), wie auch E. Schmidt[2]) besitzt dieser Körper die empirische Zusammensetzung $C_{30}H_{30}O_9$. Weidel[3]) und Pomeranz[4]) nehmen die einfachere Formel $C_{10}H_{10}O_3$ an. Pomeranz erwähnt die Bildung eines Aethers ($2C_{10}H_{10}O_3 - H_2O = C_{20}H_{18}O_5$) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, eines Benzoylesters beim Erhitzen mit Benzoylchlorid, $C_{10}H_9O_2 . O . C_7H_7O$, und von Piperonylsäure bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, wonach das Cubebin als ein in der Seitenkette oxydirtes Safrol zu betrachten ist: $CH_2O_2 . C_6H_3 . C_3H_4OH$ (1 : 2 : 4). Die optische Prüfung schien umsomehr interessant, als das Cubebin wegen seiner optischen Activität ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten muss und ein solches nur denkbar ist, wenn die Seitenkette die normale Allylstructur besitzt, worin das Hydroxyl die β-Stellung einnimmt: ($C_6H_3 . O_2CH_2 . CHOH . CH : CH_2$). Das Cubebin konnte hiernach nur die normale Dispersion zeigen, und lag hier also der Fall vor, dass die constitutive Ursache des einen optischen Verhaltens (Rotationsvermögen) durch das andere (Dispersionsvermögen) kontrollirt werden konnte.

Für ein Gemisch von 0.9654 g Cubebin und 1.6478 g Eugenol fand ich bei 14.5°

	d	n_α	n_d	n_β	n_γ
Cubebin-Eugenolmischung	1.142	1.55279	1.55793	1.57180	—
Eugenol	1.072	1.53853	1.54385	1.55738	1.56916

woraus sich nach der gewöhnlichen Mischungsgleichung für reines Cubebin berechnet

$$n_\beta - n_\alpha = 0.0196 \text{ und } n_\beta - n_\alpha/d = 0.0152,$$
$$n_d - n_\alpha = 0.0052 \text{ » } n_\delta - n_\alpha/d = 0.0040,$$

Zahlen, welche der erwarteten normalen Dispersion völlig entsprechen. Weil jedoch die specifischen Dispersionen $\frac{\Delta}{d}$ etwas niedriger sind als die früher gefundenen Werthe, veranlasste mich dieses, zunächst die

---

[1]) Arch. d. Pharm. 191, 32.
[2]) Arch. d. Pharm. VII, 6, 1877.
[3]) Wiener acad. Sitzungs-Berichte [2], 74, 377.
[4]) Diese Berichte XX, Ref. 719; XXI, Ref. 650; aus Monatsh. für Chem. [8], 466; [9], 323.

Richtigkeit der Molecularformel $C_{10}H_{10}O_3$ zu controlliren. Mittelst der kryoskopischen Methode ergab sich dann, dass dem Cubebin die doppelte Formel beizulegen ist.

In 12.7185 g Urethan, nach einander gelöst:

Cubebin	Procentgehalt	Mg. Mol. p. 1000 g	Depression	Molecular-Depression für $C_{20}H_{20}O_6$	
1.1825 g	1.448	40.7	0.20	49.2	Theor. 50—51
0.1320 »	2.158	60.6	0.32	52.8	

In 12.7435 g Phenol:

0.0978 g	0.7604	21.3	0.15	70.4	Theor. 70—75
0.1100 »	1.604	45.0	0.334	74.2	
0.1137 »	2.461	69.3	0.54	79.2	

Ein Versuch, mit dem früher beschriebenen Apparat die Dampfdichte in verdünnter Wasserstoffatmosphäre zu bestimmen, ergab ein negatives Resultat; bei 232° und einem Druck von 45 mm zeigte das Cubebin noch keine messbare Spannung, sodass dieses ebenfalls auf ein Polymeres der Formel $C_{10}H_{10}O_3$ hinweist.

Vielleicht besitzt das Cubebin eine den Liebermann'schen Truxillsäuren analoge Structur, z. B.

$$CH_2O_2 . C_6H_3—CHOH—CH—CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad |$$
$$CH_2O_2 . C_6H_3—CHOH—CH—CH_2$$

Die benachbarte symmetrische Stellung der beiden CHOH-Gruppen macht dann die innere Aetherbildung durch Wasserentziehung mittelst Essigsäureanhydrid u. s. w. leicht verständlich. Es sind jedoch viele andere Constitutionen der doppelten Allylgruppe möglich, mit oder ohne Doppelbindung, so dass auch aus dem optischen Verhalten wenig abzuleiten ist. Nur macht die normale Dispersion es wahrscheinlich, dass, falls ein doppeltgebundenes Kohlenstoffpaar in der Seitenkette anwesend ist, dasselbe nicht unmittelbar am Benzolkern haftet.

Apiol und Isapiol.

Das Apiol, der krystallinische Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von Apium petroselinum, ist in jüngster Zeit vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen [1]) (Ginsberg, Ciamician und Silber). Namentlich die Arbeiten letztgenannter Forscher haben zu der Constitution $C_6H.O_2CH_2.(OCH_3)_2C_3H_5$ geführt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 913, 1192, 1621, 2129, 2514; XXII, 119, 2481 und XXIII, 323.

Schon im Jahre 1876 hatte von Gerichten[1]) durch Erhitzen des Apiols mit alkoholischer Kalilauge daraus einen in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper gewonnen, welcher nach Ciamician, Silber und Ginsberg die gleiche procentische Zusammensetzung wie das Apiol besitzt und Isapiol benannt wurde.

Ob diese Isomerie auf Polymerie oder auf Metamerie der C_3H_5-Gruppe beruht, dürfte als noch nicht ganz erledigt betrachtet werden, weil keinem der genannten Forscher eine Dampfdichtebestimmung des Apiols gelang und Versuche von Ciamician und Silber, durch Abspaltung von Kohlensäure aus der mittelst Apionaldehyd nach der Perkin'schen Synthese dargestellten Apionmetacrylsäure, zu einem mit Apiol oder Isapiol isomeren oder identischen Körper zu gelangen, bis jetzt scheiterten (diese Berichte XXII, 2486).

Zur optischen Prüfung wurde das Apiol (Schmp. 30°) in überschmolzenem Zustande, das nach der Methode von v. Gerichten daraus dargestellte Isapiol, seines höheren Schmelzpunktes wegen, im Gemische mit Safrol untersucht. Eine Dampfdichtebestimmung des Apiols gelang mir mittelst des früher beschriebenen Apparates (diese Berichte XXII, 2754) leicht. Gefunden wurde:

$V_T = 0.2335\,L$, $V_t = 0.019\,L$, $w = 0.00005797\,L$, $P = 0.0374\,g$,
$p = 14.677\,g$, $T = 232°$, $t = 30°$, $h = 50.5\,mm$, $H = 69.2\,mm$,

woraus sich nach der Formel

$$D = 422.4\,\frac{w}{p} \cdot \frac{1000\,P}{\frac{V_t}{273+T} + \frac{V_t + (h+H)\,w}{278+t}}$$

berechnet $D = 113.7$ (Theor. 111).

Das Isapiol habe ich kryoskopisch untersucht, und wurde ebenfalls eine mit der Formel des Apiols übereinstimmende Moleculargrösse gefunden (siehe unten), sodass hiermit die Vermuthung obengenannter Autoren, Apiol und Isapiol seien Isomere der einfachen Formel $C_{12}H_{14}O_4$, sich als richtig herausstellte.

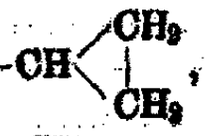
Für die Dispersionen fand ich:

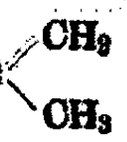
Δ	Apiol	Isapiol	Δ/d	Apiol	Isapiol
$n_\gamma - n_\alpha$	0.0288	0.0427	$n_\gamma - n_\alpha/d$	0.0245	0.0356
$n_\beta - n_\alpha$	0.0180	0.0241	$n_\beta - n_\alpha/d$	0.0153	0.0201
$n_\delta - n_\alpha$	0.0049	0.0065	$n_\delta - n_\alpha/d$	0.0042	0.0054

Vergleichen wir die specifischen Dispersionen $\frac{\Delta}{d}$ mit den früher für die Allyl- und Propenylderivate erhaltenen (l. c. vergl. auch nach-

[1]) Diese Berichte IX, 1477.

stehende Tabelle), so sind beide wesentlich niedriger, und würde dieses zu der Annahme führen, dass vielleicht

in Apiol die Trimethylenstructur  ,

in Isapiol die Isoallylstructur 

vertreten wäre [1]).

Vergleicht man jedoch nicht die durch die Dichten dividirten Dispersionen, sondern letztere an und für sich, so ergiebt sich eine bessere Uebereinstimmung mit den früher erwähnten Zahlen, so dass hiernach das Apiol als Allyl-, das Isapiol als Propenylderivat anzusprechen wäre. Um nun weiteren Aufschluss über die Constitution der Allylgruppe in diesen Körpern zu erhalten und damit auch der Beantwortung der Frage näher zu treten, welche Art der Vergleichung der Dispersionen die rationellere ist, habe ich die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Körper mit normaler Allylstructur untersucht. Als Resultat ergab sich, dass sämmtliche Körper, Safrol, Methyl- und Aethyläther des Eugenols, Aethylchavibetol [2]) leicht und anscheinend quantitativ in die entsprechenden Propenylisomeren übergeführt werden konnten. Diese Umwandlung katalytischer Art ist somit eine allgemeine; dieselbe setzte mich auch in den Stand, einen weiteren entscheidenden Beweis für die gegebene Constitution des Chavicols beizubringen. Ist nämlich letztere $C_6H_4.OH.CH_2.CH{:}CH_2$ (1:4), so müsste der Methyläther sich in Anethol, $C_6H_4.OCH_3.CH{:}CH.CH_3$ (1:4), umwandeln lassen. Der Versuch hat dieses bestätigt. Bei der Destillation des Reactionsproductes im Vacuum erstarrte das Destillat durch geringe Abkühlung zu einer dem Anethol völlig ähnlichen, eisartig blätterig krystallinischen Masse, welche den intensiv süssen Anisgeschmack des Anethols besass und in allen übrigen untersuchten physikalischen Eigenschaften, Dichte, Refraction und Dispersion, mit Anethol sich identisch erwies. Das aus Safrol erhaltene Product siedete fast völlig zwischen 247—249° (i. D); die Dichte wurde pyknometrisch zu 1.126 bei 11.5° gefunden, während das früher aus α-Methylenhomokaffeesäure dargestellte Isosafrol eine Dichte = 1.119

[1]) Wenn auch in der Natur keine Körper mit dieser Structur für die C_3H_5-Gruppe nachgewiesen wurden, so könnte für diesen vereinzelten Fall der Umstand sprechen, dass auch nur für Apiol die Umwandlung dieser Gruppe durch alkoholisches Kali beobachtet wurde. Die Vermuthung, dass die Trimethylenstructur eine geringere Dispersion und Refraction besitzt, gründet sich auf die Abwesenheit einer Doppelbindung im gewöhnlichen Sinne.

[2]) Zur Unterscheidung der beiden Betelphenole, $C_6H_4.OH.C_3H_5$ (1:4), und $C_6H_4.OCH_3.OH.C_3H_5$ (1:2:4) möchte ich die resp. Namen Chavicol und Chavibetol (von Chavica Betle) vorschlagen.

bei 21° besass und bei etwa 240—245 (uncorr., wegen der geringen Quantität nicht näher bestimmt) siedete. Auch das von Schiff und Poleck durch Erhitzen des Safrols mit Natrium auf 200° erhaltene, bei 248° siedende Isomere ist somit wohl ebenfalls Isosafrol. Methyleugenol lieferte flüssiges, schwach riechendes Methyliseugenol, Aethyleugenol den entsprechenden Iseugenoläther in schönen, bei 63° schmelzenden Blättchen, Aethylchavibetol aus Alkohol in grossen Krystallen krystallisirendes, bei 49° schmelzendes Aethylisochavibetol [1]).

Zum Beweise, dass die erhaltenen Isomeren keine Polymeren sind, habe ich noch Moleculargewichtsbestimmungen nach dem Raoult'schen Princip vorgenommen. Dazu wurden in derselben Menge Urethan, worin die Bestimmungen mit Cubebin stattgefunden hatten, nach einander bestimmte Mengen dieser Körper gelöst. Folgende Versuchsdata ergaben für alle ohne Ausnahme die Abwesenheit von Polymerie.

In 12.7185 g Urethan, nach einander gelöst.

	Mg. Mol. p. 1000 g	Depression	Mol.-Depr.	Theorie
0.1825 g Cubebin $C_{20}H_{20}O_6$	40.7	0.20	49.2	50—51 für äusserste Verdünnung
0.1320 » » »	60.6	0.32	52.8	
0.1937 » Isapiol $C_{12}H_{14}O_4$	128.8	0.663	51.5	
0.1511 » Isosafrol $C_{10}H_{10}O_2$	200.2	1.015	50.7	
0.1961 » Methyliseugenol $C_{11}H_{14}O_2$.	283.3	1.414	50.4	
0.0915 » Aethylisochavibetol $C_{12}H_{16}O_2$	319	1.583	49.6	
0.1079 » Aethyliseugenol $C_{12}H_{16}O_2$.	360.7	1.775	48.7	

Von allen genannten Körpern habe ich dann die Bestimmung der Brechungsindices vorgenommen und auch die früheren wiederholt, insofern sich in den erhaltenen Zahlen für die Dispersionen noch kleinere Bestimmungsfehler vermuthen liessen. Es stand mir dazu ein neues Goniometer Nr. 2 (Fuess, Berlin) zu Gebote, welches Hr. Professor van't Hoff mir freundlichst zur Verfügung stellte. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Die bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssigen Körper, welche sich auch nicht in überschmolzenem Zustande verwenden liessen (Isapiol,

[1]) Auch Eugenol lässt sich in Iseugenol umwandeln, scheint aber längere Zeit der Erwärmung zu bedürfen. Das erhaltene Product zeigte eine erhebliche Steigerung der Dichte und Dispersion, war aber, wie ein Vergleich mit synthetischem Iseugenol und mit Methyliseugenol lehrte, noch nicht völlig umgewandelt. Einen weiteren Versuch habe ich vorläufig wegen Mangels an Eugenol unterlassen müssen.

Aethyliseugenol, Aethylisochavibetol) wurden im Gemische mit Safrol untersucht. Für diese Gemische wurden gefunden:

Aethylisochavibetol: 0.1094 g + 0.1136 g Safrol bei 11°, d = 1.074.
$n_\alpha = 1.54626$, $n_\delta = 1.55205$, $n_\beta = 1.56839$, $n_\gamma = 1.58364$, $n_A = 1.51718$.

Aethyliseugenol: 0.3396 g + 0.5536 g Safrol bei 11°, d = 1.084.
$n_\alpha = 1.54383$, $n_\delta = 1.54964$, $n_\beta = 1.56517$, $n_\gamma = 1.58011$, $n_A = 1.51561$.

Isapiol (1): 0.8421 g + 1.4912 g Safrol bei 11°, d = 1.139.
$n_\alpha = 1.54537$, $n_\delta = 1.55106$, $n_\beta = 1.56600$, $n_\gamma = 1.57999$, $n_A = 1.51844$.

Isapiol (2): 0.1428 g + 0.2277 g Safrol bei 12°, d = 1.142.
$n_\alpha = 1.15468$, $n_\delta = 1.5525$, $n_\beta = 1.5680$, $n_\gamma = 1.5820$, $n_A = 1.5194$.

Asaron: 0.1911 g + 0.4668 g Safrol bei 11°, d = 1.106.
$n_\alpha = 1.54549$, $n_\delta = 1.55129$, $n_\beta = 1.56708$, $n_\gamma = 1.58150$, $n_A = 1.51748$.

Die Dichten sind für die Mehrzahl, weil mir nur geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, mittelst der Schurmmethode bestimmt worden.

(Siehe Tabelle auf Seite 862 u. 863.)

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass sämmtliche unter den Allylderivaten angeführten Körper eine normale, die der Propenylreihe dagegen eine abnorm hohe Dispersion wie auch Refraction zeigen. In beiden Reihen sind die Dispersionen nahezu constant und bei den Propenylderivaten fast $1^1/_2$ mal grösser als die der Allylreihe. Bei den Allylbenzolderivaten ist die Dispersion der Aether niedriger als die der entsprechenden Phenole und nimmt mit der Zahl der Methyl-Gruppen ab, ein Unterschied, der bei den Propenylderivaten nicht hervortritt. Während bei den Allylderivaten auch die specifischen Dispersionen Δ/d nahezu constant sind, zeigen sich dieselben bei den Propenylderivaten um so kleiner, je höher die Dichte (Isosafrol und Isapiol), so dass die Vergleichung der einfachen Dispersionen den Vorzug zu verdienen scheint vor der der specifischen Dispersionen. Dies scheint mir übrigens auch daraus hervorzugehen, dass Einführung von Sauerstoff die Dichte erheblich erhöht, während sie die Dispersion nur wenig beeinflusst, und andererseits die blosse Verschiebung der Doppelbindung, welche die Dichte relativ nur wenig ändert, die Dispersion auf das $1^1/_2$ fache steigert. Die Vergleichung der sogenannten Moleculardispersionen

$$\Delta \cdot MV = a\,C_n + b\,H_m + \text{u. s. w.}$$

hat wenig Zweck, da diese Gleichung hier nicht die mindeste Gültigkeit besitzt. In der Propenylreihe ist nämlich das Moleculardisper-

	D.	t°	MG	MV	n_α	n_δ	n_β	n_γ
Allylderivate								
Chavicol, $C_9H_{10}O$ = 4 $C_6H_4.OH.C_3H_5$(1:4)	1.033	18	134	129.7	1.5393	1.5441	1.5573	1.6689
Methylchavicol, $C_{10}H_{12}O$ = 4 $C_6H_4.OCH_3.C_3H_5$(1:4)	0.979	11.5	148	151.2	1.5199	1.5244	1.5871	1.5476
Aethylchavicol, $C_{11}H_{14}O$ = 4 $C_6H_4.OC_2H_5.C_3H_5$(1:4)	0.961	12.2	162	168.5	1.5133	1.5179	1.5299	1.5400
Chavibetol, $C_{10}H_{12}O_2$ = 4 $C_6H_3.OCH_3.OH.C_3H_5$(1:2:4)	1.065	16	164	154	1.5349	1.5397	1.5527	1.5644
Aethylchavibetol, $C_{12}H_{16}O_2$ = 4 $C_6H_3.OCH_3.OC_2H_5.C_3H_5$(1:2:4)	1.013	11.5	192	189.5	1.5232	1.5276	1.5403	1.5514
Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$ = 4 $C_6H_3.OH.OCH_3.C_3H_5$(1:2:4)	1.072	14.5	164	153	1.5385	1.5439	1.5574	1.5692
Methyleugenol, $C_{11}H_{14}O_2$ = 4 $C_6H_3.(OCH_3)_2C_3H_5$(1:2:4)	1.041	11	178	171	1.5328	1.5373	1.5511	1.5631
Aethyleugenol, $C_{12}H_{16}O_2$ = 4	1.021	9.5	192	188.1	1.5256	1.5301	1.5426	1.5529
$C_6H_3.OC_2H_5.OCH_3.C_3H_5$(1:2:4)	1.105	17	—	146.6	1.5357	1.5410	1.5544	1.5661
Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$ = 4	1.110	12	162	145.9	1.5369	1.5420	1.5557	1.5679
$C_6H_3.O_2CH_2.C_3H_5$(1:2:4)	1.1105	11	162	145.9	1.5372	1.5425	1.5560	1.5676
Apiol, $C_{12}H_{14}O_4$ = 4 $C_6H_2(O_2CH_2)(OCH_3)_2C_3H_5$	1.176	14	222	188.6	1.5330	1.5380	1.5510	1.5619
Propenylderivate								
Anethol aus Anisöl } $C_{10}H_{12}O$ = 4	0.999	11.5	148	148.2	1.5558	1.5624	1.5813	1.5988
aus Methylchavicol } $C_6H_4.OCH_3.C_3H_5$(1:4)	0.997	12	148	148.5	1.5558	1.5624	1.5811	1.5981
Aethylisochavibetol, $C_{12}H_{16}O_2$ = 4 $C_6H_3.OCH_3.OC_2H_5.C_3H_5$(1:2:4)	1.039	11	192	184.9	1.5539	1.5602	1.5792	1.5980
Isoeugenol (synthet.), $C_{10}H_{12}O_2$ = 4 $C_6H_3.OH.OCH_3.C_3H_5$(1:2:4)	1.09	18	164	150.5	1.5617	1.5680	1.5868	—
Methylisoeugenol, $C_{11}H_{12}O_2$ = 4 $C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_5$(1:2:4)	1.064	11.5	178	167.3	1.5649	1.5720	1.5911	1.6096
Aethylisoeugenol, $C_{12}H_{16}O_2$ = 4 $C_6H_3.OC_2H_5.OCH_3.C_3H_5$(1:2:4)	1.044	11	192	184	1.5540	1.5607	1.5792	1.5993
Isosafrol (synthet.), $C_{10}H_{10}O_2$ = 4	1.128	12	162	143.6	1.5693	1.5763	1.5963	1.6155
$C_6H_3.O_2CH_2.C_3H_5$(1:2:4) aus Safrol	1.125	14	162	144	1.5674	1.5743	1.5936	1.6122
Isapiol, $C_{12}H_{14}O_4$ = 4	1.197	12	222	185.5	1.5639	1.5703	1.5892	1.6062
$C_6H_2(O_2CH_2)(OCH_3)_2C_3H_5$	1.200	11	222	185	1.5612	1.5677	1.5853	1.6039
Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$ = 4 $C_6H_2(OCH_3)_3C_3H_5$	1.091	11	208	190.7	1.5648	1.5719	1.5931	1.6142

n_A	(A−1) MV		$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV		$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV		$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\beta - n_\alpha$	$n_d - n_\alpha$	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{d}$	$\frac{n_\beta - n_\alpha}{d}$	$\frac{n_d - n_\alpha}{d}$
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.						
1.5163	67	67.3	39.2	40	41	41.4	0.0296	0.0180	0.0047	0.0286	0.0174	0.0046
1.4984	75.4	74.9	44.3	44.5	46	46.2	0.0277	0.0171	0.0045	0.0283	0.0175	0.0045
1.4925	83	83.2	48.9	49	50.8	50.9	0.0267	0.0166	0.0046	0.0278	0.0173	0.0048
1.5120	78.8	77.5	46.2	46	48.3	47.7	0.0295	0.0178	0.0048	0.0277	0.0167	0.0045
1.5013	95	92.4	55.8	55	58.3	57.2	0.0282	0.0171	0.0044	0.0279	0.0169	0.0044
1.5147	78.7	77.5	46.1	46	48.3	47.7	0.0306	0.0189	0.0051	0.0286	0.0176	0.0048
1.5092	87.1	85	51.1	50.5	53.4	52.6	0.0303	0.0183	0.0045	0.0291	0.0176	0.0044
1.5043	94.8	92.4	55.7	55	58.1	57.2	0.0274	0.0171	0.0046	0.0268	0.0167	0.0045
1.5122	75.1	74.9	44	44	46.1	45.8	0.0303	0.0187	0.0053	0.0274	0.0169	0.0048
1.5128	74.9	74.9	43.9	44	45.9	45.8	0.0310	0.0188	0.0052	0.0279	0.0169	0.0047
1.5135	74.9	74.9	43.9	44	45.9	45.8	0.0304	0.0188	0.0053	0.0274	0.0170	0.0048
1.5106	96.3	95.2	56.5	56	59	58.6	0.0288	0.0180	0.0049	0.0245	0.0153	0.0042
1.5223	77.4	74.8	45.2	44.5	48.1	46.2	0.0430	0.0255	0.0066	0.0431	0.0255	0.0066
1.5228	77.8	74.8	45.4	44.5	48.2	46.2	0.0424	0.0253	0.0066	0.0424	0.0254	0.0066
1.5194	96	92.4	56.2	55	59.8	57.2	0.0442	0.0254	0.0063	0.0425	0.0244	0.0061
1.5310	80	77.5	46.5	46	49.3	47.7	—	0.0251	0.0063	—	0.0231	0.0058
1.5301	88.7	85	51.7	50.5	55	52.6	0.0447	0.0262	0.0071	0.0420	0.0246	0.0067
1.5188	95.4	92.4	55.8	55	59.5	57.2	0.0453	0.0252	0.0066	0.0434	0.0242	0.0064
1.5339	76.7	74.9	44.7	44	47.6	45.8	0.0462	0.0270	0.0071	0.0410	0.0239	0.0063
1.5326	76.6	74.9	44.6	44	47.5	45.8	0.0448	0.0263	0.0069	0.0398	0.0232	0.0061
1.5310	98.5	95.2	57.4	56	60.9	58.6	0.0423	0.0253	0.0064	0.0353	0.0211	0.0054
1.5279	97.7	95.2	56.9	56	60.5	58.6	0.0427	0.0241	0.0065	0.0356	0.0201	0.0054
1.5264	100.4	95.1	58.5	56.6	62.5	59	0.0494	0.0282	0.0071	0.0453	0.0259	0.0065

sionsvermögen von CH_2, wie sich dieses beim Vergleich der Aether des Chavicols, Eugenols u. s. w. mit deren Isomeren ergiebt, etwa das Doppelte von dem in der Allylreihe, und das Dispersionsincrement der Doppelbindung in der Propenylreihe ist an und für sich um so viel grösser als das in der Allylreihe, als etwa das fünffache des Moleculardispersionsvermögens von CH_2 in der Allylreihe beträgt.

Dass übrigens Refraction, Dispersion und Dichte correlative Grössen sind, bestätigen die höheren Zahlen für die Propenylderivate. Die Brechungsindices der letzteren sind etwa 0,03 höher als die der Allylverbindungen.

Die Verkleinerung des Molecularvolums (etwa 3 Einheiten) ist jedoch dem Zuwachse des Refractionsvermögens, viel weniger des Dispersionsvermögens proportional, so dass dieselbe sich in dem Producte beider Grössen (Molecularrefraction und Moleculardispersion) nicht ausgleicht.

Die bessere Uebereinstimmung der gefundenen Molecularrefractionen mit der mittelst der Constanten berechneten ergeben die Formeln, welche der Dispersion Rechnung tragen, und von diesen zeigt die A_2-Formel die grösste Coincidenz.

Der leicht zu realisirende Platzwechsel der Doppelbindung in den Allylbenzolderivaten durch mehrstündiges Erhitzen mit gesättigtem alkoholischem Kali dürfte auch in mehrerer Beziehung praktischen Nutzen haben.

Erstens gestattet er z. B. den Nachweis, dass ein Allylbenzolderivat vorliegt, wenn dasselbe durch dieses Reagenz in einen isomeren Körper mit grösserer Dichte, Dispersion u. s. w. übergeht, zweitens aber ist die Reaction wichtig für die technische Darstellung der entsprechenden Aldehyde, weil dieselben sich bekanntlich in grösserer Ausbeute aus den Propenylderivaten, als aus den Allylverbindungen bilden. So konnte ich z. B. aus dem Isosafrol in guter Ausbeute Piperonal (künstliches Heliotropin) gewinnen.

Die Darstellung des Isosafrols aus Safrol kann bequem so eingerichtet werden, dass mit derselben Menge alkoholischen Kalis unbegrenzte Mengen (c. gr. s.) umgewandelt werden können.

Amsterdam, im Februar 1890.

126. O. Loew: Ueber eine eigenthümliche Bildung flüchtiger Fettsäuren aus Dextrose.

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Contact verdünnter Lösungen von Dextrose mit gut gereinigtem, sehr wirksamen, an der Luft getrockneten Platinmohr beobachtete ich — oft schon nach wenigen Stunden — stets das Auftreten eines ranzigen Geruches, der zwei Tage lang an Intensität zunahm[1]). Beim Erwärmen der frischen Mischung auf 60—70° trat dieser Geruch nach ranziger Butter und altem Käse noch rascher und intensiver auf. Ganz anders verhielt sich Lävulose oder Milchsäure unter den gleichen Verhältnissen: der schwache Geruch erinnerte lediglich an Ameisensäure.

Frisch dargestellter Platinmohr, der noch feucht nach dem Auswaschen, also noch nicht mit Sauerstoff beladen, angewandt wurde, brachte jenen Geruch mit Dextrose eben so wenig hervor, als schon einmal benutzter Platinmohr; er trat erst wieder auf nach Behandeln des inactiven Mohrs mit Wasserstoffsuperoxyd oder nach dem Trocknen des Mohrs an der Luft. Die Folgerung, dass der am Platin verdichtete Sauerstoff etwas mit der auffallenden Erscheinung zu thun habe, erfährt noch eine Stütze durch folgenden Versuch: Wenn die Dextroselösung mit an der Luft getrocknetem Platinmohr und gepulverter Kreide gekocht wird, so liefert das eingedampfte Filtrat beim Uebersättigen mit Schwefelsäure keine Spur des ranzigen Geruches. Es war unter diesen Umständen offenbar der absorbirte Sauerstoff zu rasch zu Oxydationsvorgängen (Bildung von Gluconsäure etc.) verbraucht worden, so dass jede Nebenwirkung ausgeschlossen war. Dass nicht etwa aus der Luft in die Mischung gelangte Bacterien bei Erzeugung der riechenden Substanzen betheiligt sind, erhellt schon aus den erwähnten Bedingungen des Auftretens. Bei 70° ist an eine Gährung nicht mehr zu denken. Es müsste übrigens aus Dextrose — von welcher das reinste Präparat des Handels benutzt wurde — auch ohne Platinmohr beim Stehen der wässrigen Lösung an der Luft sich ein derartiger Geruch entwickeln, was durchaus nicht der Fall ist. Um jedoch jedem Zweifel zu begegnen, wurde der Hauptversuch mit Zusatz von 0.2 pCt. der antiseptisch wirkenden Benzoësäure wiederholt. Nach 2 Tagen Stehen war der ranzige Geruch so stark geworden, dass er den Benzoësäuregeruch fast völlig überdeckte.

---

[1]) Ich stellte auch einige Versuche — allerdings nur mit wenigen Grammen — mit feinpulvrigem Iridium, Rhodium und Palladium an, konnte aber unter keinen Umständen jenen Geruch wahrnehmen. Der zu obigen Versuchen dienende Platinmohr war nach der kürzlich von mir beschriebenen Methode dargestellt (diese Berichte XXIII, 289).

Von einigem Interesse ist es, dass Rohrzucker mit Platinmohr behandelt den Geruch nicht liefert, wohl aber nach der Inversion. 5 g Rohrzucker wurden in 200 ccm Wasser gelöst und die eine Hälfte der Lösung direct mit 50 g Platinmohr, die andere nach Inversion mit Oxalsäure mit ebensoviel Platinmohr auf 60° erwärmt; letztere Portion hatte nach einer halben Stunde den Buttersäuregeruch angenommen, erstere aber selbst nach 2 Stunden nicht. Die Menge der ranzig riechenden Säuren war indessen trotz des starken Geruches nur gering, und um einige Proben mit dem Product anstellen zu können, musste ich folgende Operation zehnmal wiederholen: 200 ccm einer 3procentigen Dextroselösung wurden mit 110 g Platinmohr[1]) zwei Tage unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen, dann vom Filtrat ca. 5/6 abdestillirt und das schwach sauer reagirende Destillat mit Barytwasser neutralisirt. Die vereinigten Abdampfrückstände der Barytsalze wurden mit Silbernitrat gefällt[2]), der Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen über Schwefelsäure in Chlorsilber übergeführt. 0.1301 g gab 0.0890 Chlorsilber = 51.49 pCt. Silber, was auf valeriansaures Silber deuten würde (verlangt 51.67 pCt.). Das buttersaure Salz verlangt 55.38, das capronsaure 48.43 pCt. Silber. Ohne weitere Prüfung ist natürlich nicht zu entscheiden, ob nur eine einzige oder ob ein Gemenge mehrerer Säuren vorhanden ist. Sei dem wie ihm wolle, das Auftreten flüchtiger Fettsäuren von ranzigem Geruch, wie ihn Propionsäure, Buttersäure, Valerian- und Capronsäure besitzen, unter den beschriebenen Umständen muss unser specielles Interesse erregen; denn es handelt sich hier um von Atomverschiebung begleitete Reductionsvorgänge, welche einem directen Oxydationsvorgang parallel laufen.

Die einfachste Erklärung ist wohl die, dass eine Nebenwirkung des am Platinmohr verdichteten und in einem specifischen Schwingungszustand befindlichen Sauerstoffs stattfindet, welche auf der Uebertragung dieses Bewegungszustandes auf die Zuckermoleküle beruht. Indem mehrere solcher Zuckermoleküle dann aufeinander wirken, treten die einen Sauerstoff an die anderen ab, d. h. es treten Reductions- und Oxydationsproducte nebeneinander auf[3]). In ähnlicher Weise hat man sich auch die Fettbildung aus Zucker in Thier- und Pflanzenzellen zu erklären, nämlich durch Uebertragung eines Bewegungszustandes aus dem Protoplasma auf die Zuckermoleküle.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

---

[1]) Der Mohr wurde vor der Wiederverwendung stets gut gewaschen und an der Luft getrocknet.

[2]) Das Filtrat vom Silberniederschlag schwärzte sich beim Aufkochen durch Silberreduction; es war also auch etwas Ameisensäure vorhanden.

[3]) Vergl. hiermit meine Mittheilung über katalytische Bildung von Ammoniak, diese Berichte XXIII, 675.

127. Ossian Aschan: Ueber die in dem Erdöl aus Baku vorkommenden Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

[Erste Mittheilung.]

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

Von der Firma Jakob Estlander in Baku bekam ich vor etwa zwei Jahren ca. 200 kg roher Naphtasäuren, die nach einer brieflichen Mittheilung des Herrn Estlander in folgender Weise aus den bei der Reinigung der Naphta mit Aetznatron entstehenden Residuen, welche sich in enormen Quantitäten an den Fabriken zu Baku angehäuft haben, erhalten worden waren. Man hatte die dickflüssige Masse mit Wasser versetzt und nachher während 48 Stunden auf 90—100° erhitzt, bis sich die mechanisch beigemengten Kohlenwasserstoffe abgeschieden hatten und eine klare Seifenlösung entstanden war. Diese wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure abgehoben und bei 100° geklärt.

Nachdem ich nach einer längeren, zeitweise abgebrochenen Vorarbeit einige Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt isolirt habe, will ich im Folgenden über ihre Darstellung und Eigenschaften, soweit sie bis jetzt festgestellt worden sind, einiges mittheilen. Folgende Zeilen umfassen hauptsächlich die Beschreibung der Vorarbeit und der am niedrigsten siedenden Säure der Formel $C_6H_{11}COOH$.

Die Rohsäure enthält, wie ich gefunden habe, ein wenig Natronsalz und ausserdem Wasser und Kohlenwasserstoffe in nicht unbeträchtlicher Menge. Sie stellt ein lichtgelbes, nach Petroleum und Fettsäuren riechendes Liquidum dar, welches das specifische Gewicht von 0.9891 bei 18° zeigt. 100 g der rohen Säure erforderten zur Sättigung 14.8 g Natronhydrat. 25 Volume derselben geben mit 20 Volumen Natronlauge von 24° B. (150 g Natronhydrat und 650 ccm Wasser) eine weiche Schmierseife, welche gut schäumt und vorzüglich wäscht; indessen glaube ich nicht, dass die Seife eine ausgedehntere Anwendung in der Praxis erhalten wird, wenigstens nicht bevor die niedriger siedenden, übel riechenden Säuren entfernt worden sind, weil sie der Wäsche einen sehr unangenehmen und lange anhaftenden Geruch verleiht. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck gehen erst Wasser und Kohlenwasserstoffe über; gegen 200° fängt die Säure selbst an zu kochen, zersetzt sich aber hierbei theilweise. Bis auf 300° ist nur ein Drittel übergegangen; der grösste Theil siedet demnach über dieser Temperatur. An der Luft ist die Säure bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig. Sie treibt Chlorwasserstoff aus Calciumchlorid unter Bildung von Calciumsalzen allmählich aus.

Früher haben Hell und Meidinger[1]), Markownikow und Oglobin[2]), Krämer und Böttcher[3]) Untersuchungen über die in der Naphta verschiedener Herkunft vorkommenden Säuren ausgeführt. Die erstgenannten Forscher haben aus dem walachischen Erdöl eine Säure $C_{11}H_{20}O_2$ isolirt. Markownikow und Oglobin stellten die Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{11}H_{20}O_2$ aus balachanischer Naphta dar, wovon die letztgenannte wahrscheinlich identisch mit der Säure von Hell und Meidinger war, und schliesslich hat Krämer eine Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_2$ isolirt. Die umfangreichen und epochemachenden Untersuchungen Markownikow's über die in dem Erdöl aus Baku vorkommenden Stoffe machen es sehr wahrscheinlich, dass die Säuren, welche zu einer homologen Reihe von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ gehören, die Carbonsäuren der von ihm und Anderen isolirten gesättigten Kohlenwasserstoffe von der Reihe C_nH_{2n}, der sogenannten Naphtene sind, aus denen das Petroleum aus Baku grösstentheils besteht. In der letzten Zeit hat sich Markownikow[4]) der von Beilstein und Kurbatow früher[5]) ausgesprochenen Ansicht, dass die Naphtene Hexahydrobenzolkohlenwasserstoffe seien, angeschlossen. Die entsprechenden Säuren wären deshalb als Hexahydrobenzoësäure und Homologe derselben zu betrachten.

Von diesen Säuren haben nun diejenigen, welche eine einfachere Zusammensetzung besitzen, ein höheres Interesse, weil man, von der genannten Voraussetzung ausgehend, annehmen kann, dass von den höheren Homologen mehrere Isomere in dem rohen Säuregemisch vorhanden seien, weshalb ihre Isolirung kaum gelingen würde. Die Säure $C_8H_{14}O_2$ könnte zum Beispiel, wenn man in derselben einen hexahydrirten Benzolkern annimmt, in drei, die Säure $C_9H_{16}O_2$ in vierzehn verschiedenen isomeren Formen auftreten. Ich nahm mich deshalb zuerst der Reindarstellung der am niedrigsten siedenden Säuren an.

Zu diesem Zweck wurde die rohe Säure ohne vorhergegangene Behandlung destillirt und die erst übergehenden Theile aufgefangen und weiter verarbeitet. Als Destillationsgefäss wurde eine grössere Kupferblase mit aufgesetzter, 3 cm langer zweikugeliger Fractionirröhre nach Linnemann angewandt; sie wurde zehnmal mit je 10 kg Rohsäure beschickt. Die Temperatur stieg, nachdem die Säure selbst

---

[1]) Diese Berichte VII, 1216; X, 455.

[2]) Journ. der russ. phys. chem. Gesellsch. 1883, [1], 345; diese Berichte XVI, 1873.

[3]) Diese Berichte XX, 599.

[4]) Diese Berichte XX, 1850.

[5]) Diese Berichte XIII, 1898 und XIV, 1620.

bei 220° zu destilliren begonnen hatte, ziemlich rasch bis auf 240, dann langsamer. Es wurde jedesmal bis auf 270° destillirt, wobei sich ca. 800 g Destillat in der Vorlage ansammelten. Die verschiedenen Destillate wurden vereinigt, mit einer 5procentigen Natronhydratlösung geschüttelt, wobei ¾ in Lösung gingen. Diese wurde ein paar Tage in Ruhe gelassen, bis sie ganz klar geworden war, die Petroleumschicht abgehoben und die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich ein farbloses Oel ab, welches abgeschieden und zur Klärung einige Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Aus der trüben, wässerigen Schicht wurde noch der aufgelöste Theil der Säure mit Aether ausgeschüttelt und mit der Hauptmenge vereinigt. Aus 100 kg roher Säure wurden so ca. 6 kg der niedriger siedenden Producte erhalten, welche einen scharfen und zugleich an die niedrigeren Homologen der Fettsäurereihe erinnernden Geruch besitzen. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft nimmt die Säure allmählich eine dunkle Färbung an.

Um die verschiedenen Säuren zu trennen, wurde das Gemisch esterificirt, und zwar stellte man die Methylester dar. Die Methylirung geht ausserordentlich leicht von statten. Anfangs benutzte ich hierzu gasförmige Chlorwasserstoffsäure, später concentrirte Schwefelsäure. 1 L. der Säure wurde in 1½ L. reinen, wasserfreien Methylalkohols aufgelöst und die Lösung mit ½ L. englischer Schwefelsäure allmählich unter Umschütteln versetzt. Die Mischung erwärmte sich stark und nahm eine dunkle Färbung an; als etwa die Hälfte der Schwefelsäure zugegeben worden war, entstand eine Trübung, und binnen Kurzem schieden sich die Ester fast vollständig als ein leicht flüssiges, ziemlich angenehm riechendes Liquidum ab. Nachdem alle Schwefelsäure eingetragen worden war, wurde die Mischung sich selbst überlassen, bis sie sich vollständig abgekühlt hatte. Durch nachheriges Erhitzen im Wasserbade wird die Ausbeute nicht gesteigert.

Nach dem Zusatz von 4 Volumen Wasser hob ich die obere Schicht ab und schüttelte sie mit Natronlauge kräftig um, wobei nur wenig saure Körper aufgenommen wurden. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als das Gewicht der angewandten Säure.

Bei der ersten Fractionirung destillirten die Ester zwischen 180 — 240°. Beim Destilliren benutzte ich einen 30 cm langen Linnemann'schen Dephlegmator aus Glas mit zwei grossen Kugeln; er war mit Platindrahtnetzen versehen und enthielt noch in der ersten Kugel eine 2 cm hohe Schicht von Glasperlen, und hat mir, so ausgestattet, gute Dienste geleistet. Als man die einzelnen Fractionen, welche erst zwischen je 10°, später zwischen 5° aufgefangen wurden, weiter destillirte, wurden immer niedriger siedende Antheile erhalten.

Nach 15maligem Fractioniren fingen die ersten, allerdings kleinen Portionen, bei 130° an zu sieden. Bei 160—165°, 185—190°, 205—

210° und 225—230° hatten sich Hauptfractionen angesammelt. Die Fraction 160—165° neben umliegenden wurde jetzt für sich in Arbeit genommen: nach weiterer 15maliger Destillation, wobei sich die Nebenfractionen bis auf einige Gramme vermindert hatten, entstand schliesslich ein Hauptantheil von ganz constantem Siedepunkt bei 165.5—167.5° (corr., Quecksilber ganz in Dampf), welche 105 g wog.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_6H_{11}.COOCH_3$
C	66.35	67.21	67.61 pCt.
H	10.13	9.99	9.85 »

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass sowohl die Ester als auch die freien Säuren dieser Reihe, die ich analysirt habe, äusserst schwer verbrennlich sind, was auch Krämer und Böttcher früher hervorgehoben haben[1]). Unter Abgabe von Gasen, welche mit Sauerstoff, wenn die Verbrennung in diesem Gas ausgeführt wird, explosive Mischungen geben, destilliren theerartige Körper in das Chlorcalciumrohr über, wodurch man zu viel Wasserstoff und ein Minus an Kohlenstoff erhält. Durch Anwendung von sehr langen und von Anfang an mit Sauerstoff gefüllten Verbrennungsröhren bekommt man stimmende Zahlen.

Der Methylester der Hexanaphtencarbonsäure[2]) ist ein lichtbrechendes, farbloses Oel vom specifischen Gewicht 0.90547 bei 18.4°/18.4°; er besitzt einen angenehmen, fruchtähnlichen Geruch, der jedoch schliesslich ekelerregend wird. Von alkoholischer Kali- oder Natronlauge wird er leicht verseift.

Um die freie Säure darzustellen, wurde der Ester in Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge von Kaliumhydrat einige Zeit gekocht, bis der Geruch des Esters verschwunden war. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde eine weiche gelbliche Masse erhalten, welche undeutliche, sehr biegsame Krystalle des Kaliumsalzes enthielt. Sie wurde in Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung von Spuren eines Kohlenwasserstoffs mit Aether ausgeschüttelt und nachher angesäuert. Es fiel ein gelbes Oel aus, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde; nach kurzem Schütteln der Aetherlösung mit Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand rectificirt. Man erhielt dabei etwa 70 g einer zwischen 215—217° (corr., Quecksilber ganz in Dampf) constant siedenden Säure. Wenn

[1]) Diese Berichte XX, 599.

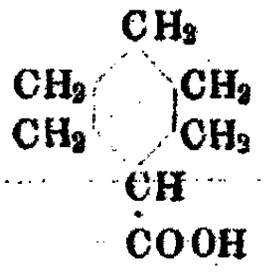
[2]) Es scheint mir angemessen, bis auf Weiteres die von Markownikow angewandte Nomenclatur zu benutzen, wenigstens bis diese Säuren sicher als Hexamethylenderivate entweder analytisch oder synthetisch festgestellt worden sind.

man bedenkt, dass das Ausgangsmaterial 100 kg betrug, so ersieht man, wie wenig von dieser Säure in der rohen Petroleumsäure vorhanden ist.

Analyse:

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_7H_{12}O_2$
C	65.16	65.38	65.63 pCt.
H	9.61	9.55	9.36 »

Die Hexanaphtencarbonsäure, welcher, falls sie nach der neuesten Anschauungsweise mit Hexamethylencarbonsäure identisch ist, die Constitution:



einer hexahydrirten Benzoësäure zukäme, ist ein farbloses, bei gewöhnlicher Temperatur etwas dickliches Oel, welches zugleich harzartig und nach Baldriansäure riecht. Der widerwärtige Geruch derselben haftet sehr lange an der Haut und an den Kleidern. Specifisches Gewicht 0.95025 bei 18.4°/18.4°. Die Säure erstarrt nicht bei — 10°, sie wird nur dicklicher. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, beim Erhitzen damit tritt Substitution unter Bromwasserstoffabspaltung ein. Wenn man Kaliumpermanganat auf die Säure, in kohlensaurem Natron gelöst, in der Kälte einwirken lässt, so tritt Entfärbung erst nach längerem Stehen ein. Hieraus geht hervor, dass die Säure keine doppelten Bindungen enthält. Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) oxydirt sie langsam; das entstehende Product ist noch nicht untersucht worden.

Die Säure hat stark saure Eigenschaften. Aus Calciumchlorid wird Salzsäure allmählich abgeschieden, unter Bildung des Calciumsalzes, weshalb die Säure mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden muss. Die Calcium- und Baryumsalze werden nicht von Kohlensäure zersetzt, was nach der Angabe anderer Autoren mit den höheren Homologen geschieht. Schwefelsäure löst die Säure leicht; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Auch Phosphorsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zersetzend ein.

Die Hexanaphtencarbonsäure ist mit der von Perkin junior und Colman [1]) synthetisch dargestellten Methylpentamethylencarbonsäure (2.1) isomer. Die Isomerie geht deutlich aus der Ungleichheit der Volumgewichte hervor; die Methylpentamethylencarbonsäure besitzt

[1]) Diese Berichte XXI, 741.

nämlich das specifische Gewicht 1.02054 bei 15°/15° und siedet auch einige Grade höher, bei 219—219.5°.

Von den Salzen sind folgende dargestellt worden:

Kaliumsalz, $C_6H_{11}COOK$. Man löste die Säure in Kaliumcarbonatlösung, die Flüssigkeit wurde im Wasserbade verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Nach dem Abfiltriren von überschüssigem Kaliumcarbonat wurde die alkoholische Lösung verdampft, wobei eine weiche Masse zurückblieb, worin undeutliche Krystalle des Salzes wahrgenommen werden konnten. Nach längerem Verweilen im Exsiccator wurde das Salz fest und pulverisirbar; beim Erwärmen nimmt es wieder eine weiche, seifenähnliche Consistenz an. Das zur Analyse angewandte Präparat war einige Stunden bei 110° getrocknet worden. Es wurden folgende Zahlen erhalten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ka	23.50	23.54	23.49 pCt.

Das Kaliumsalz ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und besitzt stark hygroskopische Eigenschaften.

Natriumsalz, $C_6H_{11}.COONa$. Darstellung wie das Kaliumsalz. Das Salz ist auch bei 100° fest, krystallinisch und pulverisirbar. Aus Alkohol können undeutliche, platte Prismen erhalten werden, die beim Erwärmen verwittern. An feuchter Luft zerfliesst das Natronsalz.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Na	15.49	15.33 pCt.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}.COO)_2Ca + 4H_2O$. Die Säure wurde in Kalkwasser gelöst, der überschüssige Kalk mit Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Lösung eingedampft. Das Salz ist in Alkohol leicht, in Wasser mässig löslich und kommt in zwei Modificationen vor. Wird die Lösung auf dem Wasserbade genügend eingeengt, so bildet sich auf der Oberfläche eine zähe Haut, welche sich beim Erkalten löst. Stellt man die klare Lösung über Schwefelsäure hin, so krystallisiren nach einigen Tagen lange spitze Nadeln aus, die krystallwasserhaltig sind. Wenn die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung zum Kochen erhitzt wird, so trübt sie sich ölartig und scheidet einen Theil des Salzes amorph in zähen Tröpfchen aus, welche sich beim Erkalten wieder lösen. Dieses Verhalten ist für die Säure sehr charakteristisch und beruht wohl auf einem verschiedenen Gehalt an Krystallwasser in dem bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedenen Salze. Das krystallisirte Salz giebt sein Krystallwasser beim Liegen an der Luft vollständig ab. Andererseits wird die zähe, schwerer lösliche Modification beim Trocknen im Wasserbade fest und pulverig; über Schwefelsäure getrocknet behält sie ihre amorphe Natur

und wird nur glasartig. Beide Modificationen wurden nach dem Trocknen bei 140° analysirt:

	Gefunden I. (krystallisirt)	II. (amorph)	Berechnet
Ca	12.93	13.61	13.60 pCt.

Wasserbestimmung:

Ber. für $(C_6H_{11}.COO)_2Ca + 4H_2O$		Berechnet
H_2O	19.67	19.42 pCt.

Baryumsalz, $(C_6H_{11}.COO)_2Ba$. Darstellung wie beim Calciumsalz. Auch das Baryumsalz zeigt ein eigenthümliches Verhalten, wenn man es aus der wässerigen Lösung abzuscheiden versucht, und zwar das entgegengesetzte des Calciumsalzes. Dampft man seine Lösung auf dem Wasserbade ein, so erstarrt sie nach genügendem Einengen zu einem Brei von ziemlich grossen und dünnen glänzenden Blättern, welche, wenn sie aus der kochend heissen Lösung abfiltrirt und rasch abgepresst werden, als Krystalle beibehalten werden können. Lässt man aber die Lösung erkalten, so zerfliessen die darin vorkommenden Krystalle zu einem zähen Syrup, welcher seine amorphe Natur beim Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure längere Zeit beibehält; das Salz wird hierbei nur glasartig. Dieselbe Modification entsteht auch beim Verdunsten der Lösung bei Zimmertemperatur. Erst beim Trocknen im Wasserbade wird die Masse wieder krystallinisch und lässt sich pulverisiren. Hier repräsentirt das amorphe Salz die wasserhaltige, das krystallisirte die wasserfreie Verbindung; die Krystalle sind nämlich krystallwasserfrei. Das Baryumsalz ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser weniger löslich. Das bei 140° getrocknete Salz enthält:

	Gefunden I. (krystallisirt)	II. (amorph)	Berechnet
Ba	34.61	34.81	35.01 pCt.

Silbersalz, $C_8H_{11}.COOAg$. Entsteht als käsiger Niederschlag, wenn die neutrale ammoniakalische Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt wird. Es ist in kaltem Wasser etwas löslich, mehr in heissem. Um zu entscheiden, ob nicht die Säure etwa ein Gemisch verschiedener Homologen wäre, wurde das Silbersalz in drei, ungefähr gleich grossen Fractionen gefällt. Die Analyse ergab für die verschiedenen Fällungen folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
Ag	45.75	45.79	45.85	45.96 pCt.

Die Säure ist demnach einheitlich. Die Verbrennung ergab Folgendes:

	Gefunden	Berechnet
C	35.54	35.75 pCt.
H	5.01	4.68 »

Cadmiumsalz, $(C_6H_{11}.COO)_2Cd$. Wird beim Versetzen einer concentrirten warmen Lösung des Calciumsalzes mit Cadmiumnitrat als perlmutterglänzende Blättchen erhalten, die ohne Krystallwasser sind. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich. Nach dem Trocknen auf 120° ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cd	29.98	30.60 pCt.

Ein Ammoniumsalz kann nicht erhalten werden; wenn die Lösung desselben abgedampft wird, so entweicht Ammoniak und die Säure bleibt zurück. Von den übrigen Salzen werden das Zink-, Kupfer- und Quecksilbersalz, in der Kälte ausgefällt, weich und amorph, das Bleisalz fest; diese Salze sind nicht näher untersucht worden.

Zur Charakterisirung der Säure sind noch das Chlorid, das Amid und das Anilid dargestellt worden.

Das Chlorid, $C_6H_{11}COCl$, entsteht beim Behandeln der Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid; durch fractionirte Destillation wird es nachher von dem Phosphoroxychlorid getrennt. Es siedet bei 167—169° und riecht den Säurechloriden der Fettsäurereihe ähnlich. Von Wasser wird es nur sehr allmählich zersetzt.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	24.45	24.23 pCt.

Das Amid, $C_6H_{11}.CONH_2$, wurde aus dem Chlorid mit trocknem Ammoniumcarbonat erhalten. Nach dem Concentriren der wässerigen Lösung gesteht diese beim Erkalten zu einem Brei von sehr schönen, äusserst dünnen Blättern mit rechtwinkliger Abstumpfung, die einen starken Perlmutterglanz besitzen. Das Amid schmilzt in Wasser schon unter 100°, in trocknem Zustande bei 123.5°. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Von concentrirter Salzsäure wird es auffallend leicht gelöst; die Lösung scheidet es beim Verdünnen mit Wasser wieder krystallinisch aus. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	11.02	11.18 pCt.

Das Anilid wurde durch Vermischen des Chlorids (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) dargestellt. Die Reaction ging unter beträchtlicher Erwärmung von statten, und die nach dem Behandeln mit Wasser, Salzsäure und Natronlauge zurückbleibende weiche Masse wurde durch Lösen in wenig Benzol und Ausfällen mit Ligroïn gereinigt. Die dabei erhaltenen feinen Nadeln wurden nochmals aus verdünntem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten der Lösung umkrystallisirt. Das Anilid wurde dabei in mehrere Centimeter langen, biegsamen

Nadeln erhalten, welche bei 93—94° schmelzen. Der auffallend niedrige Schmelzpunkt der Verbindung und der Umstand, dass die Analyse keine ganz stimmenden Zahlen gegeben hat, machen es wahrscheinlich, dass das so gereinigte Product doch noch nicht ganz rein war. Es scheint in Anbetracht der butterartigen Consistenz der ersten Einwirkungsproducte, als ob die Reaction nicht ganz normal verläuft. Ich werde das Anilid von Neuem in etwas grösserer Menge darstellen.

Die Ausführlichkeit, womit die Beschreibung der Hexanaphtencarbonsäure ausgeführt worden ist, wird wohl dadurch zulässig, dass diese Säure einer der einfachsten Repräsentanten der grossen Klasse von Verbindungen ist, die Naphtene genannt werden und sich von dem Hexanaphten, alias Hexahydrobenzol und Hexamethylen, ableiten. Die Chemie der Naphtene umfasst schon heute, wie aus einer von M. Konowalow in Moskau, leider bis jetzt nur in russischer Sprache, ausgegebenen Monographie hervorgeht, eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen, und die Kenntniss derselben wird von Tag zu Tage immer erweitert, was auch durch die überaus leichte Zugänglichkeit des Rohmaterials, des russischen Petroleums, das ja heute in ganz Europa zu einem Spottpreise zu haben ist, leicht verständlich ist. Es wird in Betracht dieser Thatsachen dringend nothwendig, dieser Classe, deren Glieder den sechsatomigen, völlig hydrirten Ring von Kohlenstoffatomen enthalten, ihre selbständige Stellung zwischen den Fettkörpern mit der offenen, gesättigten Kette und den aromatischen Verbindungen, welche von dem ungesättigten Benzolkern deriviren, in den Lehr- und Handbüchern anzuweisen, was bis jetzt noch nicht geschehen ist.

Von den Homologen der Hexanaphtensäure habe ich noch die Säuren $C_8H_{14}O_2$ und $C_9H_{16}O_2$ völlig rein dargestellt. Erstere siedet bei 237—239° (corr.; Quecksilber ganz im Dampf), die letztgenannte bei 251—253° (corr.); sie wurden aus den bei 190—192° bezw. 209—213° (corr.) siedenden Methylestern erhalten. Diese Säuren sind schon früher, wie aus der genannten Arbeit von Konowalow hervorgeht, von Markownikow isolirt worden, aber anscheinend sehr wenig untersucht. Ich werde über dieselben in der nächsten Mittheilung berichten.

Helsingfors, Laboratorium der Universität, im März 1890.

---

128. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueber alicyclisches und aromatisches Tetrahydro-β-naphtylamin.

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

[XVI. Mittheilung über hydrirte Naphtylamine.]

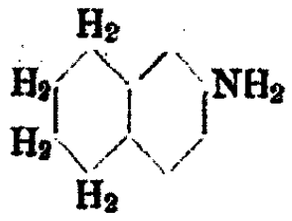
(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

β-Naphtylamin war die erste aromatische Base, welche der Hydrirung unterworfen worden ist. Als Product der Reduction wurde — neben wechselnden Mengen unveränderten Ausgangsmaterials — aufgefunden: alicyclisches β-Tetrahydronaphtylamin, begleitet von geringen Quantitäten von Dihydronaphtalin und Ammoniak[1]).

Nachdem in der Folge die Beobachtung gemacht worden war, dass die in der β-Stellung substituirten Naphtalinabkömmlinge die vier additionellen Wasserstoffatome, welche ihnen bei der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol zugeführt werden, nicht nur im substituirten, sondern gleichzeitig auch im benachbarten System aufnehmen, so dass ein Gemenge alicyclischer und aromatischer Reactionsproducte resultirt[2]), sind wir neuerdings noch einmal zur Reduction des β-Naphtylamins zurückgekehrt, in der Erwartung, auch unter seinen Hydrirungsderivaten — bei geeigneter Veränderung der Versuchsbedingungen — dem aromatischen Wasserstoffabkömmling zu begegnen.

Derselbe entsteht auch in der That, wenn man durch Vermehrung des Natriums dafür sorgt[3]), dass sich möglichst wenig β-Naphtylamin der Reduction entzieht. Immer aber tritt die Menge desselben erheblich zurück gegenüber derjenigen des alicyclisch Isomeren.

Das aromatische Tetrahydro-β-naphtylamin enthält die additionellen Wasserstoffatome im stickstofffreien Ring, wie es die Formel



erkennen lässt. Denn es wird bei der Oxydation — gerade wie das aromatische α-Tetrahydronaphtylamin — zu Adipinsäure abgebaut.

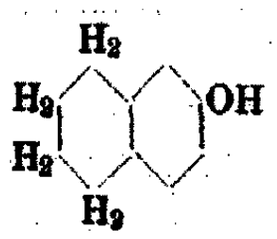
---

[1]) Diese Berichte XXI, 847 und 1112.

[2]) Diese Berichte XXII, 1296 und 1380.

[3]) Vielleicht war derselbe auch unter den früheren Versuchsbedingungen entstanden, aber aus den grösseren Mengen von unverändertem β-Naphtylamin nicht herauszuarbeiten.

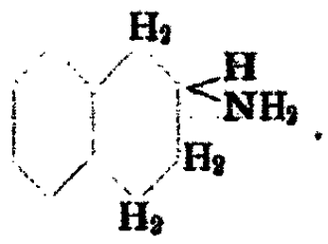
Seine Eigenschaften sind die typischen Eigenschaften eines aromatischen primären Monamins. Durch Einwirkung der salpetrigen Säure verwandelt es sich in ein Diazosalz, aus welchem ohne Schwierigkeit das correspondirende aromatische Tetrahydro-β-naphtol bereitet werden kann:



Dasselbe erwies sich identisch mit demjenigen Körper, welcher bei der Hydrirung des β-Naphtols neben dem alicyclischen Hydronaphtol erhalten wird[1]).

Der Beschreibung dieser aromatischen Substanzen mögen einige Beobachtungen über das alicyclische β-Tetrahydronaphtylamin vorangeschickt werden, welche zur Ergänzung der früher[2]) gegebenen Charakteristik dienen.

Alicyclisches β-Tetrahydronaphtylamin,



Bezüglich der Darstellung ist zu beachten, dass wenn man die Quantität des Reductionsmittels vermehrt — so, dass auf 15 g Naphtylamin 20 g Natrium kommen — der Ertrag an alicyclischer Base sich zwar nicht erhöht, die Menge des der Reduction entgehenden Ausgangsmaterials dagegen sinkt, indem ein Theil desselben aromatisch hydrirt wird.

Zur Reindarstellung der alicyclischen Base behandeln wir ihre Lösung in Ligroïn — dieses ist zweckmässiger als Aether — mit Kohlensäure und, statt diese Operation des öfteren[3]) zu wiederholen, finden wir es vortheilhafter, das Carbonat in fünf- bis achtprocentiger Essigsäure zu lösen, wobei die aromatischen Begleiter als braunes, leicht trennbares Oel zurückbleiben. Man überzeugt sich durch Hinzufügen von etwas Diazobenzolsulfosäure, welche keine Färbung hervorbringen darf, ob die Trennung eine vollständige ist. Die weitere Verarbeitung ergiebt sich aus der früheren Vorschrift.

Zur Charakteristik der alicyclischen Base fügen wir nachträglich noch die Beschreibung zweier Salze hinzu, des essigsauren, welches

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 197 und die folgende Abhandlung.
[2]) Diese Berichte XXI, 847 und 1112.
[3]) Diese Berichte XXII, 1296.

durch seine hervorragend schöne Krystallform und das salpetersauren, welches durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist und sich daher — wie das Quecksilberdoppelsalz[1]) — zum Nachweis der Base eignet.

Essigsaures ac. Tetrahydro-β-naphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$, $CH_3.COOH$, krystallisirt in dicken, glasglänzenden, wasserhellen Säulen vom Schmelzpunkt 155.5—156°, welche sich in Aether schwer, leicht in Alkohol, am leichtesten in Wasser lösen.

Hrn. Dr. Muthmann verdanken wir folgende Angaben:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 1.4835:1:1.8018.$

$\beta = 78^0\ 24'.$

Beobachtete Formen:

$m = \{110\}\ \infty P$; $r = (101) - P\infty$; $\varrho = \{\bar{1}01\} + P\infty$; $c = \{001\}\ 0P$.

Letztere Fläche tritt manchmal garnicht, meist jedoch als ganz schmale Abstumpfung auf; die übrigen Formen sind ungefähr gleich entwickelt, wie aus der Figur ersichtlich. Da die Flächen mit Aetzfiguren bedeckt waren, gaben sie am Goniometer nur sehr lichtschwache Bilder:

	Gemessen	Berechnet
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	* 110° 56′	—
$c:r = (001):(101)$	* 43° 43′	—
$c:\varrho = (001):(\bar{1}01)$	* 57° 34′	—
$m:c = (110):(001)$	83° 4′	83° 27′
$m:r = (110):(101)$	62° 8′	62° 13′
$m:\varrho = (\bar{1}10):(\bar{1}01)$	66° 6′	65° 57′

Farblos. Die Schwingungsrichtung bildet auf (110) rechts oben mit der Prismenkante einen Winkel von etwa 16—17°. Näheres konnte nicht festgestellt werden, da die Krystalle zu trübe waren.

Spaltbar nach dem negativen und positiven Hemidoma ziemlich vollkommen; nach letzterem jedoch etwas weniger gut als nach ersterem.

Die Krystalle verwittern bei längerem Verweilen an der Luft. Zum Zweck der Analyse wurden sie über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2240 g gaben 15.4 ccm Stickstoff; $b = 718$ mm, $t = 20^0$.

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden
N 7.49	7.42 pCt.

[1]) Diese Berichte XXI, 856.

Salpetersaures ac. β-Tetrahydronaphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2, HNO_3$, scheidet sich auf Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure zur Lösung der leichter löslichen Salze in weissen Blättchen ab, welche sich in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem lösen und in silberweissen, lebhaft atlasglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 210—212° krystallisiren. Concentrirte Salpetersäure löst sie leicht auf und lässt sie bei Wasserzusatz wieder ausfallen.

Auf etwa 220° erhitzt, zersetzen sich die Krystalle mit explosionsartiger Heftigkeit, indem (neben Wasser und Naphtalin) ein bald erstarrendes Oel überdestillirt, welches sich als — dissociirtes und wieder zurückgebildetes — Nitrat herausstellte.

0.2310 g lieferten 28 ccm Stickstoff; b = 707 mm, t = 8°.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
N	13.33	13.5 pCt.

ac. Benzylidentetrahydro-β-naphtylamin,

$$C_6H_5 - CH = N . C_{10}H_{11},$$

entsteht aus der alicyclischen Base und Benzaldehyd unter Selbsterwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir erhitzten 6 g des kohlensauren Salzes mit 2 g Benzaldehyd auf dem Wasserbad — entsprechend der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}-NH_2 + OHC . C_6H_5 = H_2O + C_6H_5 . CH = N . C_{10}H_{11}$$

und krystallisirten den beim Erkalten erstarrenden, rothgefärbten Kolbeninhalt aus Alkohol um.

Man erhält so glasglänzende, farblose Tafeln oder Säulen vom Schmelzpunkt 51.5—52°, über welche Hr. Prof. Haushofer uns folgende Mittheitung zu machen die Güte hatte:

»Krystallsystem: triklin.

Dünne Täfelchen von rhombischen oder rhomboïdischen Umrissen, durch drei Flächenpaare gebildet, deren Kantenwinkel = 96° 12', 111° 30' und 113° 57'«.

Die Substanz ist in Ligroïn, Aether und Benzol leicht löslich, ebenso in kochendem Alkohol; erheblich weniger in kaltem; unlöslich in Wasser.

Während sie gegen Alkalien von bemerkenswerther Beständigkeit ist, wird sie durch Säuren ausserordentlich leicht in ihre Generatoren gespalten.

0.1217 g gaben 6.7 ccm Stickstoff; b = 713 mm, t = 6°.

Ber. für $C_{17}H_{17}N$		Gefunden
N	5.95	6.28 pCt.

Oxydation des ac. β-Tetrahydronaphtylamins.

Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat wird aus der alicyclischen Base ein Gemenge von Phtalsäure und Orthocarbonhydrozimmtsäure erhalten[1]).

In der Hoffnung, die Atomgruppe $C<^{H}_{NH_2}$ durch Carbonyl ersetzen zu können, brachten wir auch sonstige Oxydationsmittel in Anwendung. Die Reaction nahm indess einen anderen, unerwarteten Verlauf.

1 g kohlensaures Hydronaphtylamin wurde mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) am Rückflusskühler gekocht und langsam eine Lösung von 4 g Kaliumbichromat in 30 g Wasser hinzugefügt. Nachdem die Lösung grün geworden, wurden ihr die flüchtigen Producte durch einen Dampfstrom entzogen. Das gelb gefärbte, nach Chinon riechende, und sich durch Zusatz von Alkalien braun färbende Destillat giebt seinen Inhalt leicht an Aether ab, welcher ein Gemenge goldgelber, glasglänzender Nadeln und weisser, eisblumenartig aussehender Aggregate hinterlässt. Auf Zusatz weniger Tropfen kalten Ammoniaks bleiben erstere unverändert, während letztere in Lösung gehen und durch Salzsäure in Form silberglänzender Blättchen wieder ausgeschieden werden können.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, worin beide leicht löslich sind, steigt der Schmelzpunkt der gelben Nadeln auf 123.5°, derjenige der weissen Blättchen auf 95°.

Jene erwiesen sich als α-Naphtochinon[2]), diese als α-Naphtol. Analysen waren überflüssig.

Beide Körper lassen sich annähernd schon während der Dampfdestillation trennen, indem das leichtflüchtige Chinon zuerst übergeht.

Da die Bildung derselben aus alicyclischem β-Tetrahydronaphtylamin sehr überraschend war und überdies nur in geringem Maasse stattfand, so glaubten wir, dieselbe auf einen Gehalt des technischen, ursprünglich zur Hydrirung verwendeten β-Naphtylamins an α-Naphtylamin zurückführen zu sollen und wiederholten den Versuch mit diesem β-Naphtylamin — ohne indess die beiden Glieder der α-Reihe erhalten zu können. Immer noch misstrauisch gegen das zuerst beobachtete Resultat, unterwarfen wir abermals chemisch reines alicyclisches β-Tetrahydronaphtylamin, welches aus reinem β-Naphtylamin dargestellt, mittelst des Carbonats und Acetats gereinigt und im Vacuum destillirt war, der Oxydation mit Kaliumbichromat und

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1119.

[2]) Wir fanden übrigens auch den Schmelzpunkt des auf gewöhnlichem Wege dargestellten α-Naphtochinons bei 123.5° — nicht bei 125°.

Schwefelsäure. Der Erfolg war der gleiche: α-Naphtochinon und α-Naphtol.

Um die Frage zu entscheiden, ob beide Substanzen unabhängig von einander oder aber die eine aus der anderen gebildet werden, studirten wir auch die Einwirkung von Kaliumbichromat auf α-Naphtol, konnten indess bei Anwendung von 10 g nicht mehr als Spuren von α-Naphtochinon — am Geruch und der Phenylhydrazinreaction erkennbar — beobachten. Das α-Naphtol ist also nicht die Quelle des letzteren.

Die Entstehung dieser Substanzen ist vielleicht auf vorübergehende Bildung von Dihydronaphtalin zurückzuführen, welches sich zum Theil zu α-Naphtol, zum Theil zu α-Naphtochinon oxydiren könnte. Dass alicyclisches β-Hydronaphtylamin unter gewissen Umständen in Dihydronaphtalin und Ammoniak zerfällt, ist ja früher[1]) nachgewiesen worden.

Die saure Lösung, aus welcher diese beiden Körper durch Destillation mit Wasserdampf entfernt sind, enthält neben unverändertem Hydronaphtylamin Phtalsäure.

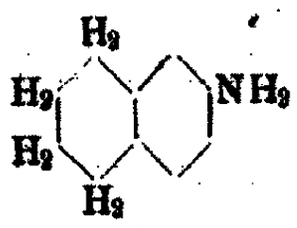
Oxydirt man alicyclisches β-Tetrahydronaphtylamin mit kochender verdünnter Salpetersäure — wir verwendeten auf 2 g des essigsauren Salzes 4 g 75procentiger Säure und 14 g Wasser — so bildet sich Naphtalin, welches sowohl als solches wie in Form des Pikrats isolirt wurde, Phtalsäure und eine Reihe anderer, nicht näher untersuchter Körper, unter welchen eine gelbe, mit Wasserdampf flüchtige und stark nach Zimmt riechende Substanz unsere Aufmerksamkeit besonders in Anspruch nahm, ohne dass es bei dem in nur kleinem Maassstabe angestellten Versuche gelungen wäre, ihrer habhaft zu werden.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass alicyclisches Acetyltetrahydro-β-naphtylamin sich gegen alle Versuche zur Nitrirung sehr spröde verhielt. Ein gut charakterisirtes Product wurde nur in einem Fall erhalten, als wir 2 g der acetylirten Base in 5 ccm Eisessig lösten und unter sorgfältiger Eis-Kühlung ein Gemisch von $\frac{1}{4}$ ccm Eisessig und $\frac{3}{4}$ ccm Salpetersäure (V. G. 1·516) langsam hinzutropfen liessen. Nach mehrtägigem Stehen begannen sich einige gelbe, tafelförmige Krystalle in rosettenartiger Anordnung abzuscheiden, welche sich durch Zusatz von Schneewasser und längeres Digeriren noch vermehrten, ohne dass indess die Menge derselben auch nur annähernd dem verwendeten Ausgangsmaterial entsprochen hätte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig wird der Schmelzpunkt auf 117.5° gebracht, auf welchem Punkt er stehen bleibt. Die Substanz krystallisirt in glänzenden, schwach gelben, rhombischen Tafeln

[1]) Diese Berichte XXI, 1117 auch 859.

oder Prismen. Beim Erwärmen derselben beobachtet man einen eigenthümlich süsslichen Geruch, der auch bei ihrer Bildung hervortritt. Sie ist unlöslich in Natronlauge und schmilzt beim Erhitzen damit zu rothgelben Oeltröpfchen. Einer Stickstoffbestimmung zufolge, welche 9.96 Procent ergab, ist sie kein Nitroderivat der acetylirten Base.

Aromatisches Tetrahydro-β-naphtylamin.



Um diesen Begleiter der alicyclischen Base zu isoliren, verfährt man auf folgende Weise:

Der Krystallbrei, welcher nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels aus der mit Salzsäure versetzten amylalkoholischen Schicht erhalten wird und welcher aus den Chlorhydraten von etwas β-Naphtylamin und seiner beiden Tetrahydroproducte besteht, wird in Wasser gelöst und vorsichtig bis eben zur alkalischen Reaction mit Natronlauge versetzt. Auf diese Weise werden die schwächeren, aromatischen Basen deplacirt, während die alicyclische (bis auf geringe mitausgefällte Mengen) in der Lösung verbleibt. Man treibt die Basen mit einem Dampfstrom ab, engt das Destillat nach Zusatz von Säure zur Verminderung des Volumens ein, macht alkalisch, äthert aus und trocknet mit Kaliumhydroxyd. Die gelbe ätherische Lösung zeigt dunkelblaue Fluorescenz. Nach Entfernung des Aethers wird der Rückstand in Ligroin aufgenommen und zur Entfernung geringer Mengen der alicyclischen Base mit feuchter Kohlensäure behandelt. Das Filtrat des kohlensauren Salzes wird vom Ligroin befreit und der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem wenige Tropfen zwischen 260 und 275° übergegangen war, destillirte die Hauptmenge bei 275 bis 277°; was nachfolgte, wurde nicht berücksichtigt, da es im Wesentlichen aus β-Naphtylamin bestand. Die Fraction 275 bis 277° erstarrte nach kurzer Zeit freiwillig zu warzigen, von einem Centrum ausstrahlenden Kryställchen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Ligroin, welches wesentlich leichter löst als kaltes, verwandeln sie sich in silberweisse, stark glänzende, flache Nadeln, welche von den üblichen organischen Solventien unschwer aufgenommen werden, schwach anilinartig riechen und bei 38° schmelzen. Der Siedepunkt liegt unter einem Druck von 713 mm bei 275—277° (F. i. D.).

0.2850 g gaben 0.8550 g Kohlensäure und 0.2255 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}NH_2$		Gefunden
C	81.63	81.79 pCt.
H	8.84	8.80 »

Das aromatische Tetrahydro-β-naphtylamin begleitet sein Isomeres bei der Hydrirung des β-Naphtylamins in der geringen Menge von etwa 3 bis 4 Procent. Wir haben uns deshalb auf ein sehr spärliches Untersuchungsmaterial beschränkt gesehen.

Zur Charakteristik der Base sei bemerkt, dass sie sich im Wesentlichen verhält wie das aromatische Tetrahydro-α-naphtylamin [1]: sie reagirt neutral, bildet mit Mineralsäuren sauer reagirende Salze, lässt sich auf normale Weise diazotiren, combinirt sich leicht mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen etc. . . .

Die Constitution des aromatischen β-Hydronaphtylamins

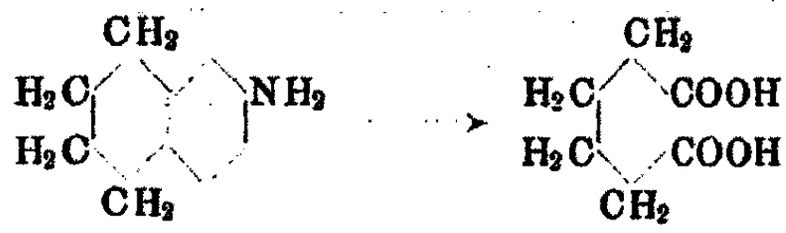
ergiebt sich aus dem Verlauf der Oxydation.

2 g der Base, in einem Liter Wasser suspendirt, wurden allmählich unter Kühlung mit der dreifachen Menge Kaliumpermanganat — letzteres in Form einer dreiprocentigen Lösung — versetzt. Die Art der Verarbeitung war die bei ähnlichen Operationen angewandte und des öfteren beschriebene. Man erhielt Adipinsäure, aus erkaltendem Wasser in den bekannten glasglänzenden Prismen krystallisirend, welche bei 148° schmolzen, bei 144° wieder erstarrten und bei der Analyse die folgenden Werthe lieferten:

0.0560 g gaben 0.1006 g Kohlensäure und 0.0360 g Wasser.

Ber. für $C_6H_{10}O_4$		Gefunden
C	49.31	48.99 pCt.
H	6.85	7.14 »

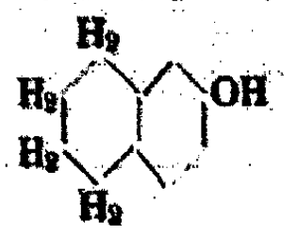
Der Process entspricht folgenden Symbolen:



Die Richtung des Oxydationsverlaufs ist also unabhängig vom Ort der Amidogruppe, denn auch aus aromatischem α-Tetrahydronaphtylamin ist — wie man sich erinnert — Adipinsäure erhalten worden.

[1]) Diese Berichte XXI, 1786 und 1892.

Aromatisches Tetrahydro-β-naphtol



entsteht aus der Base bei Einwirkung von salpetriger Säure und darauffolgender Behandlung mit heissen Mineralsäuren.

10 g des Amins wurden mit 8 g conc. Schwefelsäure und 80 g Wasser übergossen, das Sulfat fein zertheilt und tropfenweise unter Kühlung mit einer Lösung von 4.8 g Natriumnitrit in 25 g Wasser versetzt. Erst entstand eine klare Lösung, auf deren Oberfläche geringe Mengen eines orange gefärbten Schaums schwammen. Sie zeigte alle Reactionen der Diazosalze.

Nach halbstündigem Stehen auf Eis wurde sie — nach Zusatz von 30 g conc. Schwefelsäure und 30 g Wasser — aufgekocht bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung und durch einen Dampfstrom von flüchtigen Producten befreit. Das Destillat riecht nach Naphtalin und Kreosot und giebt an Aether ein Gemenge von aromatischem Tetrahydro-β-naphtol und Naphtalin ab, welche durch Natronlauge getrennt werden. Das erstere scheidet sich aus der gelbrothen, alkalischen Lösung beim Durchleiten von Kohlensäure als gelbgrünes Oel ab; man trocknete es in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium und destillirte es. Es ging bei 275° über. Auch so verblieb es nach monatelangem Stehen im flüssigen Zustande, erstarrte aber auf Zusatz eines Krystallfragments derselben Substanz sofort zu einem Krystallbrei, welcher sich — nachdem er auf Porzellan getrocknet war — ohne Schwierigkeit durch Krystallisation aus kochendem Ligroin in silberweisse, flache Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 58° verwandeln liess.

Dieses hydrirte Naphtol zeigte sich identisch mit demjenigen, welches bei der Reduction von β-Naphtol — neben dem alicyclischen — gewonnen wird und den Gegenstand der folgenden Mittheilung bildet.

139. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueber aromatisches β-Tetrahydronaphtol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von β-Naphtol mit Natrium und siedendem Amylalkohol entsteht als Hauptproduct das alicyclische β-Tetrahydronaphtol, welches unlängst [1]) beschrieben worden ist. Dasselbe wird stets von geringen Mengen des aromatisch Isomeren begleitet. Zur Gewinnung des letzteren diente folgender Weg:

48 g β-Naphtol wurden in der von Bamberger und Lodter angegebenen Weise hydrirt. Die alkalische Lösung, auf welcher die rothbraune, amylalkoholische Schicht schwimmt und welche einen grossen Theil des aromatischen Hydronaphtols enthält, wurde — zur Entfernung von etwas alicyclischem Product — einmal ausgeäthert, darauf angesäuert und durch Dampfdestillation vom aromatischen Hydronaphtol befreit. Man sammelte Letzteres und vereinigte es mit dem aus der amylalkoholischen Schicht gewonnenen (s. unten).

Diese amylalkoholische Schicht wurde zunächst genau nach den Angaben von Bamberger und Lodter verarbeitet. Unter einem Druck von 55 mm destillirten 13 g von 170° bis 186° und 31 g von 186° bis 196°. Was oberhalb dieser Temperatur überging, wurde nicht berücksichtigt, da es nichts Wesentliches von dem gesuchten Körper enthält. Die beiden Destillate, hellgelbe Oele von widerlichem Geruch, wurden vereinigt und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt; das aromatische Product löst sich auf, das alicyclische bleibt zurück. Diese Trennung ist jedoch eine nur annähernde, worauf schon bei anderer Gelegenheit [2]) hingewiesen wurde. Man treibt deshalb durch die alkalische Lösung einen Dampfstrom; derselbe nimmt den beigemengten alicyclischen Körper leicht mit fort — aber nicht, ohne auch Spuren des aromatischen zu entführen. Sobald sich im Destillat kein alkaliunlösliches Oel mehr ansammelt — ein Zeichen, dass alles alicyclische Product entfernt ist — säuert man den rückständigen Kolbeninhalt an und setzt die Dampfdestillation weiter fort. Jetzt geht reines aromatisches β-Hydronaphtol über.

In derselben Weise verarbeitet man den in Natronlauge unlöslichen Theil, aus welchem ebenfalls noch eine wohl zu berücksichtigende Quantität des aromatischen Körpers gewonnen wird.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 197.
[2]) Diese Berichte XXIII, 206.

Sämmtliche wässerigen Lösungen, welche nur diesen enthalten, werden vereinigt, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der mit Chlorcalcium zuvor getrocknete Aetherrückstand geht bei der Destillation fast vollständig bei 275° über; das ölige Destillat erstarrt in der Kälte zu eisblumenartig angeordneten, glänzenden Nadeln. Durch Aufstreichen auf Porzellan und Umkrystallisiren aus heissem Ligroin sind sie leicht zu reinigen.

Aus 96 g β-Naphtol wurden 8 g reines aromatisches β-Tetrahydronaphtol erhalten — neben etwa 30 g alicyclischem.

0.1602 g desselben lieferten 0.4745 g CO_2 und 0.1168 g H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gefunden
C	81.08	80.78 pCt.
H	8.10	8.10 »

Aromatisches Tetrahydro-β-naphtol krystallisirt in silberweissen, lebhaft glänzenden, flachen Nadeln, welche bei 58° schmelzen und bei 275° (F. i. D.) unzersetzt sieden — also 11° niedriger als β-Naphtol[1]) unter gleichen Umständen (707 mm). Aus Ligroin oder besser aus Benzol, welchem etwas Ligroin zugesetzt ist, wird es besonders schön erhalten. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und kochendem Ligroin ist es sehr leicht löslich, schwierig in kaltem Wasser, erheblich mehr in heissem. Es neigt zur Ueberschmelzung; berührt man die überschmolzene Masse mit einem harten Gegenstande, so entsteht sofort ein weisses Fleckchen, von welchem lebhaft glänzende Nadeln hervorschiessen, so dass der gesammte Gefässinhalt binnen einer Minute erstarrt ist.

Die Substanz besitzt schwachen Kreosotgeruch, welcher besonders beim Kochen mit Wasser bemerkbar wird. Die Reactionen sind anders als diejenigen des β-Naphtols: Chlorkalk scheidet aus der wässerigen Lösung weisse Flocken ab, welche sich beim Erwärmen vermehren. Eisenchlorid färbt blaugrün und ruft eine schwache Trübung hervor; beim Erhitzen sondern sich braungelbe Flocken ab. Chloroform und Natronlauge erzeugen eine grüngelbe Färbung.

Löst man aromatisches β-Tetrahydronaphtol in conc. Schwefelsäure auf und fügt ein Körnchen Natriumnitrit hinzu, so tritt eine schöne, rosarothe Farbe auf, welche beim Erwärmen in prachtvolles Rothviolett umschlägt.

Behandelt man β-Naphtol auf dieselbe Weise, so wird die Lösung in der Kälte schwarzbraun, beim Erwärmen schmutzig violettbraun.

Die Eigenschaften des aromatischen Tetrahydro-β-naphtols sind diejenigen eines Phenols und denen des isomeren α-Körpers[2]) sehr

---

[1]) Dessen Siedepunkt wir des Vergleichs halber im nämlichen Apparat bestimmten.

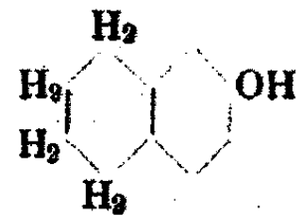
[2]) Diese Berichte XXI, 1893, und XXIII, 215.

ähnlich. Das Natriumsalz scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zur alkalischen Lösung in seideglänzenden Schuppen aus.

Der durch Combination mit *p*-Diazobenzolsulfosäure entstehende Farbstoff ist bordeauxroth.

Die Constitution des aromatischen β-Tetrahydronaphtols

ist durch die Formel



wiederzugeben, denn es ist identisch mit demjenigen Körper, welcher durch Zersetzen von diazotirtem aromatischen β-Tetrahydronaphtylamin[1]) mit kochender verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde. Ueber die Constitution dieser Base kann aber kein Zweifel bestehen, nachdem sie zu Adipinsäure abgebaut worden ist.

Die Eigenschaften des aromatisch hydrirten β-Naphtols stehen mit diesem Ergebniss in vollkommener Uebereinstimmung.

---

130. Richard Anschütz: Ueber die Lactambildung in der Fettreihe und den Nachweis der Gleichheit von Reissert's Pyranilpyroïnlacton mit Citraconanil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

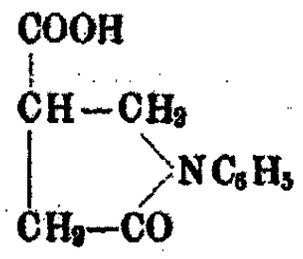
Die Untersuchung der Lactone und Lactame hat gezeigt, dass sich die diesen beiden Körpergruppen angehörigen Verbindungen unter verwandten Bedingungen bilden. Bei den aliphatischen Lactonen, auf die ich meine Betrachtungen beschränke, stellte sich bekanntlich heraus, dass sich besonders leicht γ-Lactone bilden, sowie dass auch der Bildung von δ-Lactonen keine besonderen Schwierigkeiten im Wege zu stehen scheinen.

Vergleichen wir die aliphatischen Lactame mit den aliphatischen Lactonen, so zeigt sich, dass bis jetzt mit Sicherheit keine aliphatischen

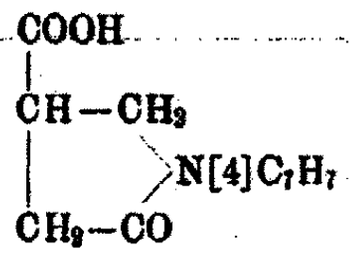
---

[1]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

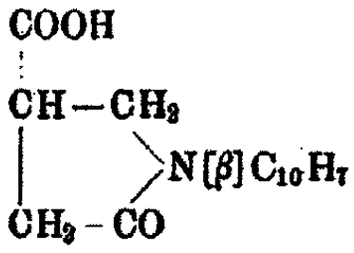
α- und β-Lactame bekannt sind, während sich leicht γ-Lactame und ebenso leicht, wie es scheint, δ-Lactame bilden. Von den γ-Lactamen sind schon vor ziemlich langer Zeit einzelne Vertreter aufgefunden worden, wenn man sie auch erst spät als γ-Lactame erkannt hat. In planmässiger Weise aber sind derartige Verbindungen erst in den letzten Jahren dargestellt worden: Ich halte es für zweckmässig, die bis jetzt meines Wissens bekannten γ-Lactame übersichtlich zusammen zu stellen:



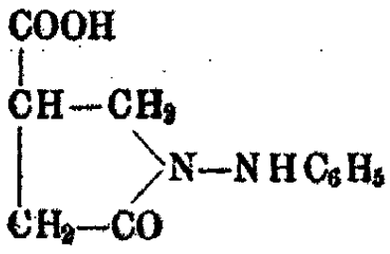
= Gottlieb's Itaconanilsäure[1]), Pseudoitaconanilsäure[2]), Anilido-paraconsäure, Lactam der γ-Anilidobrenzweinsäure.



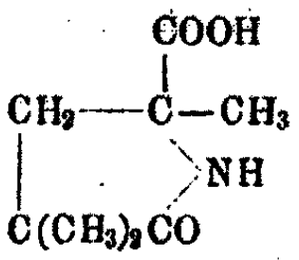
= Pseudoitacon-*p*-tolilsäure[3]), Lactam der γ-*p*-toluido-brenzweinsäure.



= Pseudoitacon-β-naphtilsäure.



= Pseudoitaconphenylhydrazilsäure.



= Mesitylsäure[4]). Lactam der γ-Amido-γ-methyl-α-dimethyl-*n*-brenzweinsäure.

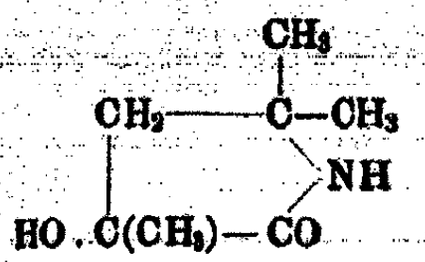
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 77, 277.

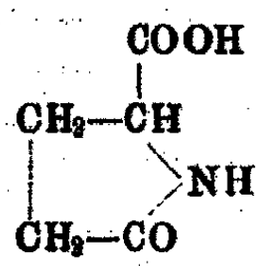
[2]) Auschütz und Reuter, diese Berichte XXI, 958; Ann. Chem. Pharm. 254, 129.

[3]) O. Scharfenberg, Ann. Chem. Pharm. 254, 149.

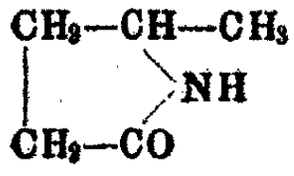
[4]) Simpson, Ann. Chem. Pharm. 148, 351. Pinner, diese Berichte XIV, 1070; XV, 583.



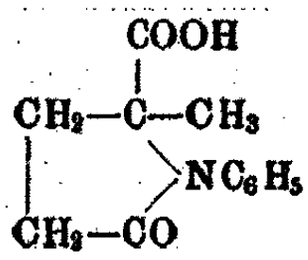
= Lactam der γ-Amido-α-oxy-α-isobutylpropionsäure. Dioxytrimethylpyrrolin [1]).



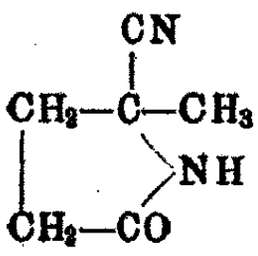
= Glutiminsäure, Pyroglutaminsäure, Lactam der γ-Amidoglutarsäure [2]).



= Lactam der γ-Amido-n-valeriansäure, γ-Amidovaleriansäureanhydrid, [5]-Methylpyrrolidon [3]).

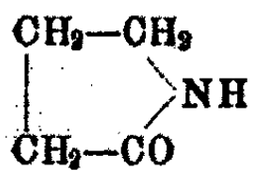


= Lactam der γ-Anilido-γ-methylglutarsäure. [1]-Phenyl-[2]-methylpyrrolidon-[2]-carbonsäure [4]).



= Lactam der γ-Amido-γ-nitrilo-n-valeriansäure. [2]-Methylpyrrolidon-[2]-carbonsäurenitril.

Den Grundkörper aller dieser γ-Lactame: das Lactam der γ-Amidobuttersäure, für welches Tafel schon vor der Auffindung den Namen Pyrrolidon vorgeschlagen hatte, lehrte kürzlich Gabriel [5]) kennen.



= Lactam der γ-Amidobuttersäure. Pyrrolidon.

Die γ-Lactame bilden sich, wie gesagt, mit gleicher Leichtigkeit wie die γ-Lactone, ebenso entsprechen den δ-Lactonen die δ-Lactame. Wie steht es nun mit der Leichtigkeit der Bildung der β-Lactame?

---

[1]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 189, 231. H. Weil, ibid. 232, 209.

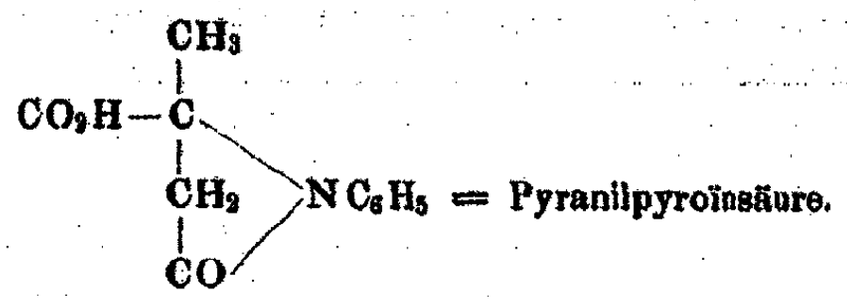
[2]) Schützenberger, Ann. chim. phys. [5] 16, 289. Haitinger, Monatsh. f. Chem. 8, 228. E. O. von Lippmann, diese Berichte XVII, 3, Ref. 171.

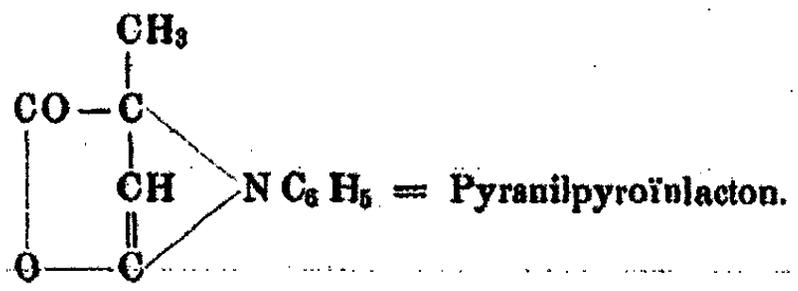
[3]) Tafel, diese Berichte XIX, 2415; XXII, 1860.

[4]) Kühling, diese Berichte XXII, 2364.

[5]) Gabriel, diese Berichte XXII, 3335.

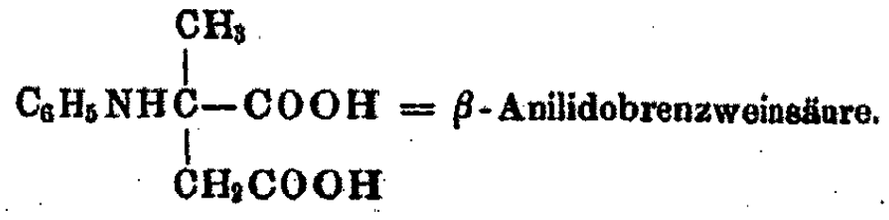
β-Lactone sind in der aliphatischen Reihe bis jetzt nicht bekannt geworden. β-Lactame sollten dagegen nach Hrn. Reissert vorliegen in der Pyranilpyroïnsäure und dem Pyranilpyroïnlacton:





Da nun Hr. Reissert neuerdings [1]) wieder auf diese Formeln zurückkommt, und behauptet, dass durch dieselben die Constitution der von Schiller-Wechsler und ihm untersuchten Condensationsproducte aus β-Anilidobrenzweinsäure ausgedrückt werden müsse, so will ich meine früheren Mittheilungen über die Natur dieser Condensationsproducte vervollständigen. Um Missverständnissen nach Möglichkeit vorzubeugen, werde ich die Sachlage noch einmal in Kürze darlegen.

Schiller-Wechsler [2]) erhielt durch Addition von Blausäure an Acetessigäther, Umsetzung des zunächst entstandenen α-Oxynitrils mit Anilin und aufeinander folgende Verseifung mit Schwefelsäure und Kalilauge:



Bei der Destillation der β-Anilidobrenzweinsäure beobachtete Schiller-Wechsler die Bildung eines bei 98° schmelzenden Körpers, der durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln erhalten wurde und den er Condensationsproduct I der β-Anilidobrenzweinsäure nannte. Beim Erhitzen löste sich diese Verbindung in Kalilauge auf und aus der alkalischen Lösung wurde durch Schwefelsäure eine gut krystallisirende Verbindung gefällt, welche bei 162—163° schmolz und stark saure Eigenschaften zeigte.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2281.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1037.

Schiller-Wechsler bezeichnete diese Säure als Condensationsproduct II der β-Anilidobrenzweinsäure.

Gegenüber einer später verlassenen Auffassung Hrn. Reissert's der beiden Condensationsproducte als Chinolinderivate machte Michael darauf aufmerksam, dass das Condensationsproduct I von Schiller-Wechsler der Entstehung und den Eigenschaften nach wohl nichts anderes als das wohlbekannte Citraconanil sei. Dieser Erklärung stimmte Hr. Reissert zu, behauptete jedoch, das Citraconanil besässe die oben für Pyranilpyroïnlacton mitgetheilte Structurformel. Der Name Pyranilpyroïnlacton sollte also nach Hrn. Reissert's Vorschlag bis vor kurzem den Namen Citraconanil ersetzen, der Name Pyranilpyroïnsäure den Namen Citraconanilsäure, oder, wie ich die Säure nannte, Mesaconanilsäure.

Von Anfang an hatte ich die Ueberzeugung, dass die Auffassung des Citraconanils und der daraus gewonnenen Säure als Pyranilpyroïnlacton beziehungsweise Pyranilpyroïnsäure durchaus verfehlt sei. Entsprechende Bildungsweise und ähnliche Eigenschaften von Citraconanil und Maleïnanil, sowie von Fumar- und Mesaconanilsäure sprachen unverkennbar für ähnliche Constitution. Ich entschloss mich daher seiner Zeit sofort dazu, die Arbeit von Hrn. Reissert, die er für abgeschlossen erklärt hatte, zu wiederholen. Theilweise in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Ferd. Hensel führte ich den Beweis für die Richtigkeit der alten Auffassung des Citraconanils und der Mesaconanilsäure auf Grund folgender Reactionen:

1. Mesaconanilsäure entsteht beim Vermischen ätherischer Lösungen von Citraconsäureanhydrid und Anilin;
2. Mesaconanilsäure liefert beim Erhitzen Citraconanil;
3. Citraconanil geht durch Barytwasser in Mesaconanilsäure über;
4. Mesaconanilsäure wird durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge gespalten in Mesaconsäure und Anilin.

1'. Brenzweinsäureanhydrid und Anilin liefern beim Vermischen ihrer ätherischen Lösungen Brenzweinanilsäure;
2'. Brenzweinanilsäure geht beim kurzen Kochen mit concentrirter Salzsäure, oder beim Erhitzen in Brenzweinanil über;
3'. Brenzweinanil geht durch Barytwasser in Brenzweinanilsäure über;
4'. Brenzweinanilsäure wird durch andauerndes Kochen mit concentrirter Salzsäure in Brenzweinsäure und Anilin gespalten.

Diese beiden entsprechenden Reihen von Reactionen werden durch folgende beiden Reactionen miteinander verbunden.

Durch Reduction mit Natriumamalgam geht Mesaconanilsäure glatt in Brenzweinanilsäure, durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub Citraconanil glatt in Brenzweinanil über. Ich stelle in

schematischer Weise die Bildungs-, Zersetzungs- und Uebergangsreactionen nebeneinander, welche die Natur des Citraconanils ausser Zweifel setzen:

Citraconsäureanhydrid + Anilin	Brenzweinsäureanhydrid + Anilin
↓	↓
Mesaconanilsäure →	Brenzweinanilsäure
↓	↓
Citraconanil →	Brenzweinanil
↓	↓
Mesaconanilsäure	Brenzweinanilsäure
↓	↓
Mesaconsäure + Anilin	Brenzweinsäure + Anilin.

Aus diesen Thatsachen folgerte ich:

Hrn. Reissert's: Pyranilpyroïnlacton = Citraconanil,
Pyranilpyroïnsäure = Mesaconanilsäure,
Dihydropyranilpyroïnlacton = Brenzweinanil,
Dihydropyranilpyroïnsäure = Brenzweinanilsäure.

Dem Zwang dieser Beweisführung vermochte sich Hr. Reissert nicht zu entziehen und er liess für die genannten Substanzen seine früheren Formeln fallen. Freilich waren hierdurch die Angaben Hrn. Reissert's über die Eigenschaften der Anilbernsteinsäure, des Oxydationsproductes der »Pyranilpyroïnsäure« nicht begreiflicher geworden. Bei der Oxydation der Mesaconanilsäure hatte ich gemeinschaftlich mit Hrn. Hensel nur Oxanilsäure auffinden können. Dem gegenüber hält Hr. Reissert seine Angaben über die Existenz der Anilbernsteinsäure aufrecht und erklärt die Verschiedenheit seiner und meiner Beobachtungen bei der Oxydation der Pyranilpyroïnsäure oder Mesaconanilsäure dadurch, dass er behauptet, wir hätten mit verschiedenen Säuren gearbeitet. Das durch Erhitzen von β-Anilidobrenzweinsäure entstehende, bei 98° (oder 96°) schmelzende Condensationsproduct Schiller-Wechsler's sei zwar dem Citraconanil sehr ähnlich, aber doch davon verschieden, es sei in der That ein Körper, dessen Constitution durch die Formel für Pyranilpyroïnlacton ausgedrückt werde. Das Pyranilpyroïnlacton aus β-Anilidobrenzweinsäure liefere bei der Behandlung mit Alkalien eine von der Mesaconanilsäure verschiedene Säure, welche letztere bei der Oxydation nicht ausschliesslich Oxanilsäure, sondern daneben wirklich Anilbernsteinsäure ergebe. Die Oxydationsversuche habe er (Hr. Reissert) mit aus Pyranilpyroïnlacton aus β-Anilidobrenzweinsäure gewonnener Pyranilpyroïnsäure, die Reductionsversuche mit Mesaconanilsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin ausgeführt. Gestützt auf diese Behauptungen macht mir Hr. Reissert den Vorwurf, ich hätte es verabsäumt, mich davon zu überzeugen, ob das Pyranilpyroïnsäurelacton aus β-Anilidobrenz-

weinsäure identisch sei mit Citraconanil, sonst würde ich die Verschiedenheit beider Substanzen sicher erkannt haben.

Mit dieser Vertheidigung ist Hr. Reissert nicht glücklich gewesen, sein mir gemachter Vorwurf entbehrt nämlich der nöthigen thatsächlichen Grundlage und fällt daher von selbst, nur in verstärktem Maasse auf Hrn. Reissert zurück.

Hören wir zunächst, wie sich Hr. Reissert über seine »frühere Beschreibung« der Anilbernsteinsäure jetzt äussert: »Abweichend von meiner früheren Beschreibung, nach welcher sie (die Anilbernsteinsäure) in glänzenden Blättchen krystallisiren soll, wurde sie, wie erwähnt, in gelblichen, glanzlosen Kryställchen erhalten«. »Die früher beschriebene Säure«, fährt Hr. Reissert fort, »war jedenfalls durch die stark glänzenden Blättchen der Oxanilsäure verunreinigt (!) u. s. w.«

Aber die frühere Anilbernsteinsäure Hrn. Reissert's mag Oxanilsäure gewesen sein. Ich sprach dies zuerst aus und erwies meine Behauptung mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit durch einen Vergleich von Baryum- und Bleisalz ihres vermeintlichen Zersetzungsproductes der Anilpropionsäure mit den entsprechenden, höchst charakteristischen Salzen der Oxanilsäure, sowie durch die Entdeckung des basischen Kupfersalzes der Oxanilsäure. Jetzt handelt es sich darum, zu untersuchen, was ist das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der wahren, von Hrn. Reissert nach seiner eigenen Angabe neuerdings zuerst in reinem Zustande isolirten Anilbernsteinsäure, was ist das Condensationsproduct I der β-Anilidobrenzweinsäure Schiller-Wechsler's, das wahre Pyranilpyroïnlacton Hrn. Reissert's. Ist dieses Condensationsproduct I identisch mit Citraconanil, dann ist es ganz überflüssig, die sogenannte Pyranilpyroïnsäure noch einmal zu oxydiren, denn diese ist alsdann doch mit Mesaconanilsäure identisch. Letztere aber habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Hensel unter so vielen Bedingungen oxydirt und neben Kohlensäure, Oxalsäure, sowie einer kleinen Menge eines indifferenten, bei 188° schmelzenden Körpers, stets nur Oxanilsäure gefunden.

Ich wende mich nun zu den gemeinschaftlich mit Hrn. O. Scharfenberg bei der Untersuchung der β-Anilidobrenzweinsäure und ihres durch Erhitzen entstehenden Condensationsproductes erhaltenen Resultaten.

Bei der Darstellung der β-Anilidobrenzweinsäure erhielten wir die beste Ausbeute, wenn wir die mit Anilin versetzte ätherische Lösung des Additionsproductes von Blausäure an Acetessigäther drei bis vier Wochen sich selbst überliessen, den Aether absaugten und das Reactionsproduct direct in die drei- bis vierfache Menge concentrirter Schwefelsäure eintrugen. 100g Acetessigäther lieferten uns 85 g Anilidobrenzweinaminsäureäthyläther. Die weitere Verarbeitung dieses Aethers wurde nach den Angaben von Hrn. Reissert ausgeführt und

auf diese Weise die β-Anilidobrenzweinsäure gewonnen, die sich in Ammoniak mit tiefvioletter Farbe löst.

Nach Schiller-Wechsler sowohl als nach Hrn. Reissert krystallisirt die β-Anilidobrenzweinsäure mit einem Molekül Krystallwasser. Wir erhielten die Säure aus in der Hitze sehr concentrirter Lösung beim Erkalten in spitzen, prismatischen Krystallen ohne Krystallwasser:

I. 0.1390 g Säure lieferten 0.3015 g Kohlensäure und 0.0760 g Wasser.
II. 0.1755 g » » 0.3495 g » » 0.0940 g »

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$	Gefunden I.	II.
C	59.19	59.15	58.97 pCt.
H	5.83	6.07	5.95 »
N	6.28	—	— »
O	28.70	—	— »

Um diesen Widerspruch mit den Angaben von Schiller-Wechsler, sowie Hrn. Reissert und uns aufzuklären, wurde die β-Anilidobrenzweinsäure unter folgenden Bedingungen aus Wasser umkrystallisirt:

I. Eine Probe der Säure wurde aus heisser, sehr concentrirter Lösung durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe in der Hitze als Krystallpulver abgeschieden.
II. Eine zweite Probe der Säure wurde durch rasches Erkalten der heissen Lösung zum Krystallisiren gebracht.
III. Eine dritte Probe wurde durch allmähliches Krystallisiren der langsam erkaltenden Lösung erhalten.

Die Analyse der Probe I gab Zahlen, die auf die krystallwasserfreie Anilidobrenzweinsäure stimmten;

0.2065 g Substanz lieferten 0.4490 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_4$	Gefunden
C	59.19	59.29 pCt.
H	5.83	5.91 »

Die Elementaranalyse der Probe III gab auf β-Anilidobrenzweinsäure, die wie Hrn. Reissert's Säure ein Molekül Krystallwasser enthielt, stimmende Werthe.

0.1930 g Substanz lieferten 0.3860 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_4 + H_2O$	Gefunden
C	54.77	54.54 pCt.
H	6.23	6.33 »

Die Elementaranalysen der Probe II lieferten Werthe, die nahe an den für die krystallwasserfreie Säure berechneten lagen. Die Probe II bestand demnach aus einem Gemenge von viel wasserfreier mit etwas krystallwasserhaltiger Säure.

I. 0.2155 g Substanz lieferten 0.4590 g Kohlensäure und 0.1170 g Wasser.
II. 0.1972 g » » 0.4225 g » » 0.1090 g »

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4 + H_2O$	für $C_{11}H_{13}NO_4$	Gefunden I.	II.
C	54.77	59.19	58.08	58.43 pCt.
H	6.23	5.83	6.03	6.14 »

0.6015 g exsiccatortrockene β-Anilidobrenzweinsäure der Probe III verloren bei ½ stündigem Erhitzen auf 90—100° 0.047 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O	7.47	7.77 pCt.

Verschiedene andere Wasserbestimmungen ergaben 1—3 pCt. Wasser mehr, was, wie schon Hr. Reissert bemerkt, den Beginn einer weiter gehenden Zersetzung der wasserfreien β-Anilidobrenzweinsäure anzeigt.

Zur Darstellung des Pyranilpyroïnlactons erhitzten wir zunächst nach Hrn. Reissert's Vorschrift β-Anilidobrenzweinsäure in geschlossenem Rohr auf 180° und krystallisirten die nach dem Erkalten abgeschiedenen langen feinen Nadeln aus verdünntem Alkohol um. Das so erhaltene Product bildet spröde, feine, weisse Nadeln, die einen Stich ins Gelbe besassen, bei 98° schmolzen, also der Herkunft und den Eigenschaften nach offenbar das Pyranilpyroïnlacton Hrn. Reissert's waren.

Da das Citraconanil unter etwa 12 mm Druck bei 172° siedet, eine Eigenschaft, die das vermeintliche Pyranilpyroïnlacton mit dem Citraconanil theilt, so haben wir vorgezogen, zu seiner Darstellung β-Anilidobrenzweinsäure unter 12 mm Druck zu destilliren.

Die β-Anilidobrenzweinsäure destillirt fast ohne Rückstand, 5 g der Säure lieferten 3 g umkrystallisirtes reines Pyranilpyroïnlacton.

Wir werden nun zeigen, dass das vermeintliche Pyranilpyroïnlacton nicht nur die gleichen physikalischen, sondern auch die gleichen chemischen Eigenschaften hat wie das Citraconanil.

Durch Lösen in warmem Barytwasser und Fällen mit Salzsäure geht das Pyranilpyroïnlacton in eine Säure über, deren Identität mit Mesaconanilsäure aus folgenden Thatsachen hervorgeht.

Die Säure aus Pyranilpyroïnlacton schmilzt bei 153° wie die Mesaconanilsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin. Mit Natriumamalgam reducirt geht sie in die bei 143° schmelzende Brenzweinanilsäure über, aus der durch kurzes Kochen mit concentrirter Salzsäure bei 103—104° schmelzendes Brenzweinanil entsteht, während durch andauerndes Kochen mit Salzsäure die Brenzweinanilsäure in Brenzweinsäure und Anilin zerfällt unter Wasseraufnahme. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser zeigte die so erhaltene gewöhnliche Brenzweinsäure den richtigen Schmelzpunkt 111—112°.

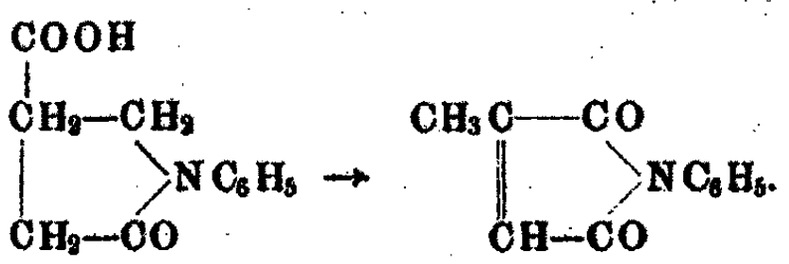
Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt gab das Pyranilpyroïnlacton aus β-Anilidobrenzweinsäure wie das Citraconanil aus Citraconsäureanhydrid und Anilin das bei 103—104° schmelzende Brenzweinanil.

Ich stelle die Reihe der Reactionen, die von der β-Anilidobrenzweinsäure ihren Ausgang nehmen, schematisch zusammen:

β-Anilidobrenzweinsäure,
↓
Pyranilpyroïnlacton ⟶ Brenzweinanil,
↓
Mesaconanilsäure,
↓
Brenzweinanilsäure
↓
Brenzweinsäure und Anilin.

Aus diesem Verhalten des Pyranilpyroïnlactons folgt, dass es nicht isomer, sondern identisch ist mit Citraconanil.

Wie gross in der That die Neigung der Monoanilinderivate der drei isomeren Säuren, Citraconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure ist, sich in der Hitze in Citraconanil umzuwandeln, geht daraus hervor, dass sich Citraconanil, wie schon Gottlieb fand, in beträchtlicher Menge bei der raschen Destillation der Pseudoitaconanilsäure bildet:



Wenn selbst das Lactam der γ-Anilidobrenzweinsäure beim Erhitzen in Citraconanil übergeht, warum sollte die viel unbeständigere β-Anilidobrenzweinsäure beim Erhitzen kein Citraconanil liefern?

Ein β-Lactam der Fettreihe ist also bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt, denn die Substanz, der Hr. Reissert die Formel des Pyranilpyroïnlactons zuschrieb, ist Citraconanil.

Schliesslich bemerke ich noch, dass wir mittelst Acetylchlorid aus der β-Anilidobrenzweinsäure ein bei 136° schmelzendes Product erhielten, das der Analyse und dem Verhalten nach das Anhydrid der β-Anilidobrenzweinsäure sein könnte und das von uns eingehender untersucht werden soll.

131. F. Kehrmann: Ueber Chinonimide und Amidochinone.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Erste Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Paradioxychinone und über die Constitution der aus alkylirten und halogenirten Chinonen durch Einwirkung von Aminen entstehenden Chinonimide und Amidochinone.

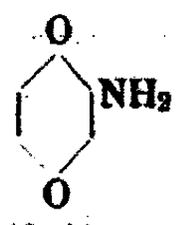
A. Allgemeines.

Unter Chinonimiden verstehen wir die Körper, welche aus den Chinonen durch gänzlichen oder theilweisen Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch den zweiwerthigen Imidrest $=N.H$ hervorgehend gedacht werden können. In denselben kann der Imidwasserstoff durch andere Radicale ersetzt werden, ohne dass dadurch im Allgemeinen eine grosse Aenderung in dem Gesammtcharakter der Chinonimide hervorgerufen wird. Je nachdem eine oder beide Chinonsauerstoffatome ersetzt sind, unterscheiden wir Chinonmonoimide, gewöhnlich kürzer Chinonimide genannt, und Chinondiimide.

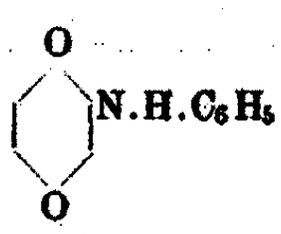
Chinonimid

Chinondiimid.

Amidochinone sind Chinone, deren Kernwasserstoff ganz oder theilweise durch freie oder substituirte Amidogruppen ersetzt ist.



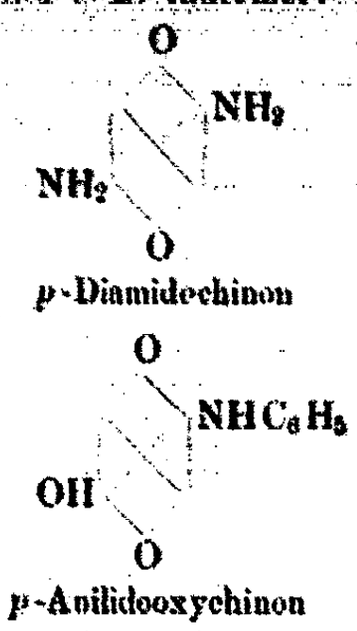
Amidochinon



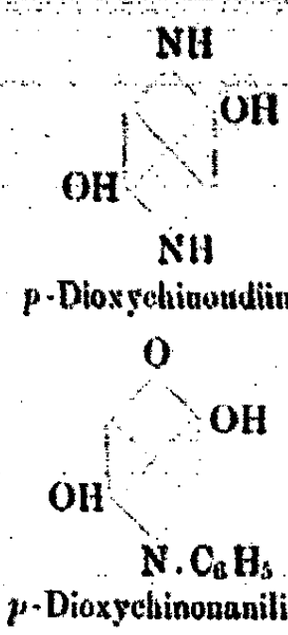
Anilidochinon.

Beide Körperklassen bieten viele Beispiele isomerer Reihen und es ist ferner in manchen Fällen bis heute nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob ein Chinonimid oder ein Amidochinon vorliegt. Der Grund liegt bisweilen darin, dass die Stellung der im Chinonmolekül vorhandenen Gruppen nicht bekannt ist, zuweilen auch darin, dass viele Repräsentanten beider Körperklassen im gegenseitigen Verhältnisse der Tautomerie stehen.

So sind z. B. tautomer:



und



p-Diamidochinon — *p*-Dioxychinondiimid.

und

p-Anilidooxychinon — *p*-Dioxychinonanilid.

Allgemein bekannt ist die Entstehung von Chinonimiden und Amidochinonen bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf das Chinon und seine Homologen und auf Halogenderivate derselben. Durch die Arbeiten von Hofmann, Zincke und Anderen weiss man, dass, z. B. bei der Einwirkung von Anilin auf Benzochinon je nach den Versuchsbedingungen sowohl der Chinonsauerstoff durch den Anilinrest ersetzt werden kann, als auch der Kernwasserstoff ganz oder theilweise; wobei der zu letzterer Umsetzung nöthige Sauerstoff von einem Theile des Chinons geliefert wird, indem dieses in das zugehörige Hydrochinon übergeht. So verläuft z. B. die Einwirkung von Anilin auf Chinon bei Gegenwart von Alkohol und Abwesenheit einer Säure im Wesentlichen nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_2O_2(NHC_6H_5)_2 + 2\,C_6H_4(OH)_2$$

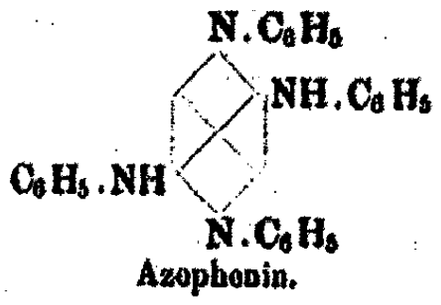
Chinon Anilin = Dianilidochinon Hydrochinon.

Bei Gegenwart überschüssiger Essigsäure wird zugleich ein Chinon-Sauerstoff durch $=N.C_6H_5$ ersetzt unter Bildung des Dianilidochinonanilids von Zincke und Hagen (diese Berichte XVIII, 787), während durch Zusammenschmelzen von Chinon mit salzsaurem und freiem Anilin auch das zweite Chinonsauerstoffatom durch den Anilinrest ersetzt wird unter Bildung des so lange räthselhaften Azophenins, welches durch O. Fischer [1]) und gleichzeitig durch Bandrowski [2]) als Dianilidochinondianilid, $C_6H_2(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2$, erkannt wurde. Ueber die Stellung der beiden den Kernwasserstoff ersetzenden Anilinreste des Azophenins war bis vor Kurzem nichts bekannt, da jedoch jetzt das Dianilidochinon nach Nietzki als Paraderivat aufgefasst werden muss, weil es aus dem *p*-Dioxychinon durch Erwärmen mit Anilin glatt gebildet wird, und da dieses Dianilidochinon durch Er-

[1]) Diese Berichte XXI, 677.
[2]) Monatsh. IX, 415.

BIBLIOTHÈQUES DE L'ÉTAT DE PARIS

wärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin in Azophenin übergeht, so muss letzteres ebenfalls als Paraderivat aufgefasst werden und besitzt demnach die folgende Formel:

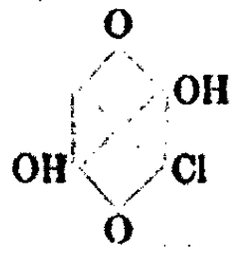


Azophenin.

Obwohl nun die Anzahl der durch Einwirkung von Aminen auf Chinone dargestellten Körper sehr bedeutend ist, so lässt sich doch nur selten ihre Constitution mit demselben Grad von Sicherheit bestimmen, wie im eben angeführten Falle, wenn das bisherige Beobachtungsmaterial zu Grunde gelegt wird. Die Erwägung, dass das Studium tautomerer Verbindungen von Wichtigkeit für den Fortschritt in der Erkenntniss der Atomlagerung ist, hat mich bestimmt, solche Bildungsweisen beider in der Ueberschrift genannten Körperklassen durchzuarbeiten oder aufzusuchen, welche einen hinreichenden Einblick in die Constitution ermöglichten und Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Tautomerie lieferten. Einige erste Versuche in der angedeuteten Richtung mit theilweise entscheidendem Resultat bilden den Inhalt der folgenden Abhandlung.

B. Einwirkung von Anilin auf Paradioxychinone.

Veranlassung zu einigen derartigen Versuchen gab mir die auffällige Beobachtung, dass Monochlor-*p*-dioxychinon:



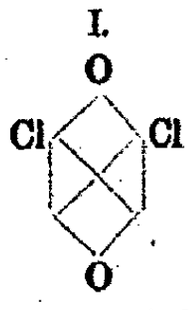
sich gegen Anilin verschieden verhält, je nachdem es mit dem freien Amin oder mit dessen Acetat in Eisessiglösung behandelt wird.

Erhitzt man Chlordioxychinon[1]) kurze Zeit mit einer alkoholischen Anilinlösung zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelbraun und scheidet plötzlich blauviolettglänzende, grosse braune Blätter aus, welche während des Erkaltens unter fast vollkommener Entfärbung der Lösung ein breiartiges Erstarren derselben verursachen. Die Ausbeute an abgesaugten, mit Alkohol und Aether gewaschenen Krystallen ist vollkommen quantitativ. Der so erhaltene Körper erwies

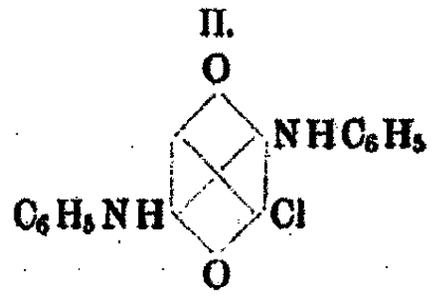
[1]) Journ. für prakt. Chem. 40, 480.

sich als identisch mit dem Chlordianilidochinon, welches von Niemeyer[1]) durch Einwirkung von alkoholischem Anilin auf Metadichlorchinon I erhalten worden ist. Nach seiner Bildung aus dem Chlor-*p*-dioxychinon kommt dem Niemeyer'schen Körper aber die folgende Formel II zu:

I.



II.



woraus folgt, dass bei der Einwirkung von Anilin auf *m*-Dichlorchinon zugleich mit einem Chloratom ein zu diesem in Parastellung stehendes Wasserstoffatom durch den Anilinrest ersetzt wird. Zum directen Vergleich wurde die Substanz auch aus Metadichlorchinon dargestellt. Beide Proben waren nicht von einander zu unterscheiden, schmolzen genau gleichzeitig unter Zersetzung bei 260—265°, lösten sich in englischer Schwefelsäure mit derselben intensiv violettrothen Farbe und aus beiden konnte in der weiter unten beschriebenen Weise dasselbe Monochlordioxychinon erhalten werden.

Die Einwirkung des freien Anilins auf Chlorparadioxychinon verläuft also genau so, wie es kürzlich von Nietzki[2]) für die Wirkung des Anilins auf Paradioxychinon selbst festgestellt worden ist. Hierbei entsteht das Dianilidochinon, welches Hofmann aus Benzochinon und Anilin erhalten hat, und welches gemäss seiner Entstehung aus Paradioxychinon beide Anilinreste in Para-Stellung enthalten muss.

Versetzt man eine siedende Eisessiglösung des Chlordioxychinons mit so viel Anilinacetat, dass sämmtliches Chinon in das in rothen Kryställchen ausfallende Anilinsalz verwandelt wird, und kocht 5 Minuten lang, so geht das Salz in Lösung, diese färbt sich intensiv dunkel-grünlichbraun und scheidet dann während des Erkaltens concentrisch angeordnete schwarzgrüne Nadeln mit blauem Reflex aus, welche abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Benzol einmal umkrystallisirt, bei ca. 240° unter Zersetzung schmelzen, von dem Chlordianilidochinon verschieden und nach dem Befunde der Analyse mit diesem isomer sind.

Die Substanz wurde bei 120° getrocknet.

Ber. für $C_{18}H_{13}ClN_2O_2$		Gefunden	
C	66.56	66.32	66.18 pCt.
H	4.01	4.60	4.75 »
Cl	10.94	11.47	— »
N	8.62	—	9.05 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 228, 336.

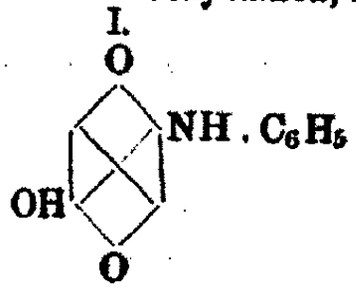
[2]) Diese Berichte XXII, 1655.

Die im Folgenden angeführten Thatsachen sprechen entschieden dafür, dass der analysirten Substanz die Formel eines Chlorderivates des *p*-Anilidooxychinonanilids zukommt, wobei allerdings unter vier verschiedenen Structurformeln zu entscheiden ist. Die Krystalle lösen sich wenig in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und siedendem Benzol mit dunkel-braungrüner Farbe. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist prachtvoll smaragdgrün und wird beim Verdünnen mit wenig Wasser blau, beim Vermischen mit viel Wasser scheidet sich das Anilid unverändert in Gestalt gelblich-olivengrüner Flocken aus. In wässrigen Alkalien ist die Verbindung fast unlöslich, verbindet sich aber mit dem Alkali zu Salzen, die in reinem Wasser unter theilweiser Abscheidung des Anilids leicht löslich, in verdünntem Alkali dagegen fast unlöslich sind. Alkoholisches Kali löst das Anilid sehr leicht mit dunkelrother Farbe; kocht man den Alkohol weg, so erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem Brei braunrother Nadeln eines Kaliumsalzes, welches durch Wasser unter Abscheidung des Anilids zersetzt wird. Kocht man dieses Salz so lange mit ganz verdünnter Kalilauge, bis die Lösung eine rein hellrothe Farbe angenommen hat, so entweicht Anilin und auf Zusatz überschüssiger Säure fällt alsdann in nicht bedeutender Menge ein blauschillerndes, dunkel-grünschwarzes Krystallpulver aus. Dasselbe wird durch Auflösen in verdünntem Aetzammoniak und Filtration von dem zugleich ausgefallenen in Ammoniak unlöslichen unveränderten Anilid getrennt und durch Wiederausfällen des Filtrats mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlags aus siedendem Alkohol gereinigt, aus welchem der Körper beim Erkalten in Gestalt kleiner blauflimmernder Nädelchen anschiesst. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung eines Chlorderivates des *p*-Anilidooxychinons oder *p*-Dioxychinonanilids.

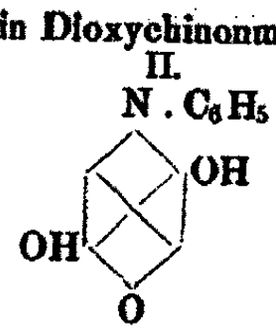
Ber. für $C_{19}H_8ClNO_3$		Gefunden I.	II.	III.	
C	57.71	58.05	—	—	pCt.
H	3.21	3.33	—	—	»
N	5.61	—	5.68	—	»
Cl	14.23	—	—	14.00	»

Es war daher aus dem Chloranilidooxychinonanilid ein Anilinrest abgespalten. Welcher von beiden, ob der das Chinonsauerstoffatom vertretende, oder der eine Hydroxylgruppe ersetzende, lässt sich einstweilen nicht bestimmen; der vorstehend beschriebene Körper ist daher entweder ein Anilidooxychinon, I, oder ein Dioxychinonmonoanilid, II.

I.

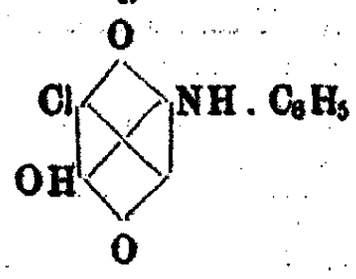


II.

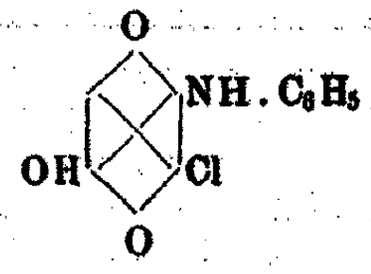


Da von jeder dieser beiden Formen zwei isomere kernsubstituirte Monochlorderivate möglich sind, so kommen für unseren Körper die folgenden 4 Formeln in Betracht:

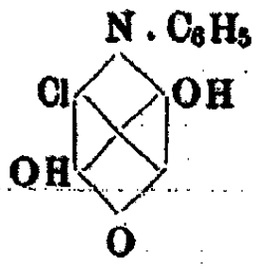
I.



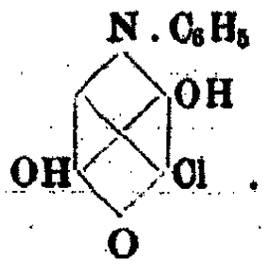
II.



III.



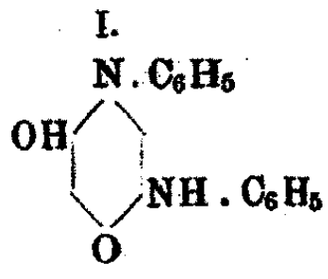
IV.



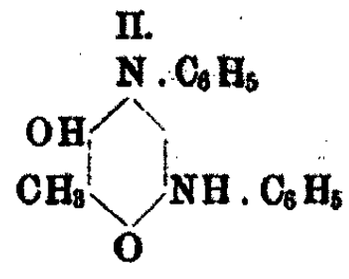
Kocht man seine alkalische Lösung so lange, bis der Geruch nach Anilin verschwunden ist und die Farbe nicht mehr heller wird, so enthält die Lösung das Kaliumsalz des Monochlor-*p*-dioxychinons, welches leicht durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether, Ueberführung in das schwerlösliche neutrale Ammoniumsalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure isolirt werden kann, wie dies früher[1]) bereits beschrieben worden ist. Diese Reaction befindet sich mit allen vier in Betracht zu ziehenden Formeln im Einklange.

Sämmtliche im Vorhergehenden beschriebenen Eigenschaften des Productes der Einwirkung von Anilin in essigsaurer Lösung auf das Chlordioxychinon sind nun fast ganz diejenigen, welche Zincke und Hagen (diese Berichte XVI, 1560 und XVIII, 788) bei dem Anilidooxychinonanilid, I, und Anilidooxytoluchinonanilid, II. beobachtet haben.

I.



II.



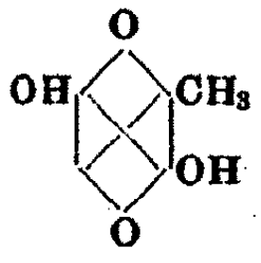
Die grüne Farbe der schwefelsauren Lösung, die Art und Weise der Zersetzung durch verdünnte Alkalien sind von diesen Forschern bei ihren Substanzen ganz entsprechend gefunden worden. Die für die Körper von Zincke und Hagen in dieser Abhandlung gegebenen genauen Structurformeln werde ich später zu begründen haben.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 40, 480.

Um etwaige Zweifel bezüglich der Analogie zu heben, habe ich zum Vergleich das Anilidooxychinonanilid nach Zincke und Hagen aus dem Dianilidochinonanilid durch Vermittlung des Aethyläthers (diese Berichte XVIII, 788) dargestellt und seine Eigenschaften mit denen des Chloranilidooxychinonanilids verglichen. Beide Substanzen unterscheiden sich weder in der Körperfarbe, noch in der Lösungsfarbe von einander in wahrnehmbarem Grade. Das Anilidooxychinonanilid ist in Eisessig schwieriger löslich und bildet kleine Blättchen, während sein Chlorderivat in ziemlich grossen Nadeln krystallisirt, die sehr denen des Anilidooxytoluchinonanilids gleichen.

Da das Anilidooxytoluchinonanilid beim Behandeln mit verdünnten Alkalien das Dioxytoluchinon als Endproduct liefert und das Anilidooxychlorchinonanilid in analoger Weise unter Bildung des Chlor-*p*-dioxychinons gespalten wird, so war anzunehmen, dass das Anilidooxybenzochinonanilid unter denselben Bedingungen in das *p*-Dioxybenzochinon von Nietzki und Schmidt[1]) übergehen würde. Dies ist nun thatsächlich der Fall und macht die analoge Structur der drei genannten Substanzen und ihrer Derivate noch wahrscheinlicher. Umgekehrt darf man nunmehr schliessen, dass das Dioxytoluchinon von Zincke und Hagen[2]) ein Paradioxychinon ist und ihm die Structurformel:



zukommt, weil es nämlich aus seinem Anilid in analoger Art entsteht wie die beiden anderen Dioxychinone, über deren Structur kein Zweifel mehr obwaltet, und weil sowohl die drei Chinone wie ihre Anilide sehr weitgehende Analogien in ihrem Verhalten zeigen. Ich halte daher die für das Dioxytoluchinon gegebene Formel für so gut wie bewiesen.

C. Ueberführung der durch Einwirkung von Anilin und anderen Aminen auf hydroxylfreie Chinone entstehenden Chinonimidderivate und Amidochinone in Derivate des Paradioxychinons.

Wird Anilidooxychinonanilid oder Anilidooxychinon mit ganz verdünnter wässriger Kalilauge bis zum Aufhören der Anilin-Entwicklung auf dem Wasserbad erwärmt, wozu mehrere Stunden erforderlich sind,

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2374.
[2]) Diese Berichte XVI, 1562.

so bildet sich in allerdings recht geringer Menge das Kaliumsalz des Paradioxychinons von Nietzki. Zur Isolirung desselben wird die mit Salzsäure angesäuerte filtrirte Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die vereinigten Aetherrückstände mit ganz wenig verdünnter Kalilauge aufgenommen, filtrirt und durch Zusatz von festem gepulvertem Chlorammonium das neutrale Ammonsalz des Chinons in Gestalt kleiner rother Nädelchen abgeschieden. Die Lösung desselben in wenig siedendem Wasser scheidet beim Ansäuern das Dioxychinon in Gestalt kleiner gelber körniger Krystalle ab, welche einmal aus Essigester umkrystallisirt in den charakteristischen gezackten Prismen erhalten wurden und sich in jeder Beziehung mit dem Nietzki'schen Präparat identisch zeigten. Die Analyse bestätigte die Identität.

Ber. für $C_6H_2(OH)_2O_2$		Gefunden
C	51.42	51.52 pCt.
H	2.86	3.14 »

Die sehr geringe Ausbeute erklärt sich dadurch, dass das Dioxychinon durch längeres Kochen selbst mit stark verdünnter Kalilauge allmählich zerstört wird.

Weitere Bildungsweisen des Paradioxychinons.

Da das Paradioxychinon durch Kochen mit Anilin und Alkohol in das Dianilidochinon von Hofmann übergeht, so lag es nahe zu versuchen, es aus diesem Anilid wieder zurückzubilden. Dies ist, wenn auch schwierig und mit geringer Ausbeute, durch Behandeln des Hofmann'schen Anilids mit alkoholischer Schwefelsäure, aber nicht mit Kalilauge gelungen. Erhitzt man dasselbe in kleinen Mengen mit der zur Lösung hinreichenden Quantität eines Gemisches von 3 Theilen englischer Schwefelsäure und 2 Theilen Aethylalkohol über der freien Flamme, so entfärbt sich plötzlich die zuerst tief dunkelrothbraune Flüssigkeit. Man kühlt dann ab, verdünnt mit viel Wasser, filtrirt von den ausgeschiedenen kohligen Massen und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aetherrückstand liefert alsdann das reine Chinon, wenn er in der eben beschriebenen Weise weiter behandelt wird. Der Grund der auch hier sehr geringen Ausbeute ist die Zersetzlichkeit des Dioxychinons beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren. Weit besser gelingt die analoge Darstellung des Monochlordioxychinons aus dem Chlordianilidochinon von Niemeyer, welches schon durch kurzes Erhitzen mit der 10fachen Gewichtsmenge eines Gemisches aus 1 Theil englischer Schwefelsäure und 3 Theilen Alkohol auf dem Wasserbade glatt ohne jegliche Bildung verkohlter Massen in Anilinsulfat und Dioxychinon gespalten wird. Durch Uebersättigen der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten klaren Lösung mit con-

centrirter Ammonflüssigkeit erhält man eine gute Ausbeute des schwerlöslichen Ammonsalzes des Chlordioxychinons.

Da im allgemeinen die fetten Aminreste und die Ammoniakreste viel leichter aus den Amidochinonen und Chinonimiden abgespalten werden und durch Chinonsauerstoff oder Hydroxyl ersetzt werden, als die Reste der aromatischen Amine (um nur ein Beispiel anzuführen, soll der glatt und leicht schon durch verdünnte wässrige Alkalien erfolgende Uebergang des Chloranilamids in Chloranilsäure betont werden, während das ganz entsprechend constituirte Chloranilanilid nicht in derselben Weise in Chloranilsäure übergeführt werden kann), so habe ich mich nach einem geeigneten aus Benzochinon durch Einwirkung eines fetten Amins gebildeten Derivat umgesehen, welches durch glatte Ueberführbarkeit in das Paradioxychinon einen vollgültigen Beweis für die Structur derartiger Körper liefern könnte. Als ein solches Derivat hat sich das Tetramethyldiamidochinon von Mylius[1]) erwiesen, welches leicht durch Vermischen einer alkoholischen Benzochinonlösung mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Dimethylamin zweckmässig unter Kühlung dargestellt werden kann. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es alsdann in dicken dunkelrothen Prismen und Tafeln. Ich habe übrigens die Erfahrung gemacht, dass derselbe Körper auch aus dem Monochlorchinon gebildet wird, jedoch in bedeutend grösserer Menge und in weit glatterer Reaction, da nach der Gleichung: $3\,C_6H_4O_2 + 2\,NH(CH_3)_2 = 2\,C_6H_4(OH)_2 + C_6H_2O_2(N[CH_3]_2)_2$ nur ein Drittel des Chinons in den Amidokörper übergeht, während nach der Gleichung $2\,C_6H_3ClO_2 + 2\,NH(CH_3)_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + C_6H_2O_2(N[CH_3]_2)_2 + HCl$ die Hälfte des angewandten Monochlorchinons in dieser Weise umgewandelt wird. Die bei letzterer Reaction entstehende Salzsäure verbindet sich natürlich mit überschüssigem Dimethylamin zum Chlorhydrat, welches durch seine aussalzende Wirkung die Abscheidung des Amids noch vollständiger macht, so dass fast theoretische Ausbeuten erzielt werden.

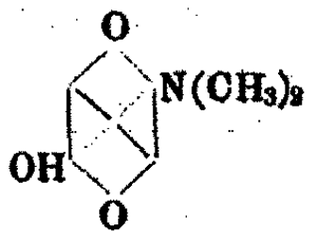
Die Umwandlung des Tetramethyldiamidochinons in Dioxychinon geschieht nun so ausserordentlich leicht und glatt, besonders durch Alkalien, weniger durch Säuren, dass es mich fast wundert, dass Mylius nicht damals bereits das Dioxychinon entdeckt hat. Man hat den Körper nur eben mit der hinreichenden Menge verdünnter Kalilauge zum Sieden zu erhitzen, um die unter kräftiger Entwicklung von Dimethylamin vor sich gehende Reaction zu Ende zu führen. Beim Ansäuern scheidet sich dann reines Dioxychinon als gelbes Krystallpulver aus. Die Ausbeute ist die theoretische. In kalter verdünnter Salzsäure löst sich das Tetramethyldiamidochinon zunächst

[1]) Diese Berichte XVIII, 467.

mit violetter Farbe; dieselbe schlägt jedoch fast momentan in Carminroth um, und beim Schütteln erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei rother Krystalle, die sich in Ammoniak mit violettrother Farbe auflösen. Die Analyse der abgesaugten, mit Wasser gewaschenen und bei 50—60° im Exsiccator getrockneten Krystalle ergab die Zusammensetzung des

Dimethylamidooxychinons,

welchem die Formel

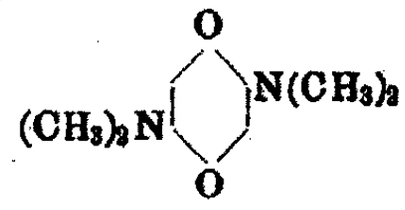


zuzutheilen ist.

Ber. für $C_6H_2O_2N(CH_3)_2OH$		Gefunden	
C	57.48	57.75 —	pCt.
H	5.38	5.20 —	»
N	8.38	— 8.72	»

Während also durch Salzsäure in der Kälte zunächst nur ein Aminrest abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird, gelingt es ganz leicht durch Erwärmen auf dem Wasserbade damit auch den zweiten Aminrest abzuspalten und so ebenfalls zum *p*-Dioxychinon zu gelangen. Die anfangs rothe Lösung des Mylius'schen Körpers in Salzsäure wird beim Erwärmen schnell goldgelb und lässt dann beim Erkalten Dioxychinon auskrystallisiren. Hierbei ist jedoch zu langes und zu starkes Erhitzen wegen der Zersetzlichkeit des Dioxychinons in saurer Lösung zu vermeiden.

Das Tetramethyldiamidochinon muss nach Vorstehendem als *p*-Derivat der Formel:



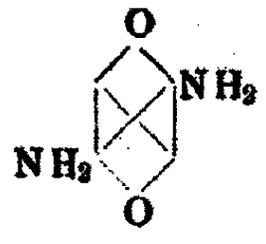
gelten.

D. Constitution der Chinonimide und Amidochinone.

Wie wir aus den soeben mitgetheilten Thatsachen ersehen können, gehen alle bisher darauf hin untersuchten Derivate des Benzochinons, welche durch Einwirkung von Ammoniaksubstituten entstehen, durch Austausch der Aminreste gegen Hydroxyl in ein und dasselbe *p*-Dioxychinon über.

Wir können hieraus den Schluss ziehen, dass diese Aminreste ebenfalls die *p*-Stellung in den Dialkylamidochinonen einnehmen. Es lässt sich nunmehr leicht an der Hand des bisherigen Beobachtungs-

materials nachweisen, dass ganz allgemein bei der Einwirkung von Aminen auf Chinone vom Typus des Benzochinons im Maximum nur zwei Kernwasserstoffatome durch Aminreste ersetzt werden können, und dass die beiden eintretenden Gruppen stets die *p*-Stellung zu einander einnehmen, so dass sie sich in Folge dessen gleichzeitig in beiderseitiger Orthostellung zu den Chinonsauerstoffatomen befinden. Alle diese Substanzen sind demnach Derivate des *p*-Diamidochinons:



Im folgenden sollen die wichtigsten hierhin gehörigen Thatsachen zusammengestellt werden.

1. Sämmtliche aus Benzochinon und Anilin dargestellten Anilide, nämlich Dianilidochinon (Hofmann, Jahresberichte 1863, 415); Dianilidochinonmonoanilid (Zincke, Hagen, diese Berichte XVIII, 787); Dianilidochinondianilid (O. Fischer, Hepp, diese Berichte XXI, 677); Anilidooxychinonanilid (Zincke, Hagen, diese Berichte XVIII, 788); sind Derivate des *p*-Dioxychinons, aus diesem darstellbar und in dasselbe zurückführbar.

2. Entsprechendes gilt für die Anilide aus Toluchinon, sie liefern alle *p*-Dioxytoluchinon.

3. Sämmtliche Anilide und Amide aus Halogenchinonen, wie Chlordianilidochinon (Niemeyer, Ann. Chem. Pharm. 228, 336); Chloranilanilid (Hofmann, Jahresberichte 1863, 415); Chlordiamidochinon (Kehrmann und Tiesler, Journ. für prakt. Chem. 40, 480); Dichlordiamidochinon (Laurent, Berzelius, Jahresber. 25, 850); Chloranilidooxychinonanilid (s. vorstehende Mittheilung) liefern Mono- oder Dihalogen-*p*-dioxychinone.

4. Die Amide und Anilide des Thymochinons und Paraxylochinons verhalten sich den übrigen Chinonaniliden ganz entsprechend. Für dieselben ist die *p*-Stellung der Amidreste selbstverständlich, weil im Thymochinon u. s. w überhaupt nur 2 in *p*-Stellung stehende Kernwasserstoffatome vorhanden sind. Dioxythymochinon und Dioxy-*p*-xylochinon müssen demnach *p*-Derivate sein, und sie besitzen in der That auch die Eigenschaften dieser Körperklasse bis ins Einzelne.

Die Einwirkung der Amine auf hydroxylfreie Chinone und die Zersetzung der entstandenen Producte durch Säuren oder Alkalien ist nach dem Gesagten eine allgemeine Bildungsweise der *p*-Dioxyderivate des Chinons und seiner Homologen.

Coblenz, den 13. März 1890.

132. Friedrich Mayer: Eine neue Darstellungsweise der Aethylsulfonsäure.

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

Zur Darstellung der Aethylsulfonsäure $C_2H_5SO_3H$ führen, wie allgemein zur Darstellung der Alkylsulfonsäuren, im wesentlichen zwei Wege: Entweder geht man von solchen Verbindungen aus, die die Gruppe $C_2H_5.S$ — enthalten und behandelt dieselben mit oxydirenden Mitteln, oder man benutzt die Strecker'sche Reaction der doppelten Umsetzung zwischen Alkalisulfit und Jodäthyl.

Die Anwendung der ersteren Methode, die von Löwig [1]) und Weidmann [2]), Kopp [3]), Muspratt [4]) und Otto [5]) benutzt wurde, ist wegen der unangenehmen Eigenschaften der hauptsächlich in Betracht kommenden Ausgangsmaterialien — Aethylmercaptan und Aethyldisulfid — wenig einladend, abgesehen davon, dass mit der Oxydation stets eine beträchtliche Zerstörung der Substanz verbunden ist. Nach der zweiten Methode, die von Bender [6]) angegeben und von Hemilian [7]) verbessert ist, resultirt jedoch nicht ohne weiteres äthylsulfonsaures Salz, sondern stets eine Doppelverbindung mit Jodalkalimetall, die durch Krystallisation nicht zerlegt werden kann, so dass Ausfällung des Jods mit Bleioxyd, Wiederausfällen des in Lösung gegangenen Bleis u. s. w. erforderlich ist.

Dieser Uebelstand in Verbindung mit dem hohen Preise des Jods machte es nun wünschenswerth, eine bequemere und billigere Darstellungsweise der Aethylsulfonsäure zu besitzen, und ich habe unter Zugrundelegung der unten beschriebenen Reaction, auf deren eventuelle Anwendbarkeit mich Hr. Dr. P. Marquart in Cassel aufmerksam machte, eine solche gefunden.

Bekanntlich ist zu anderen Umsetzungen der Aethylgruppe statt Jodäthyl mit bestem Erfolge äthylschwefelsaures Salz angewandt worden; so liefert z. B. äthylschwefelsaures Calcium oder Natrium mit Cyankalium — Aethylcyanid, mit Kaliumsulfhydrat — Aethylmercaptan. Eine derartige Anwendung des äthylschwefelsauren Natriums hat nun auch zu einer bequemen Darstellung der Aethylsulfonsäure

---

[1]) Löwig, Pogg. Ann. 47, 154.
[2]) Löwig und Weidmann, Pogg. Ann. 49, 329.
[3]) Kopp, Ann. Chem. Pharm. 35, 348.
[4]) Muspratt, Ann. Chem. Pharm. 65, 258; 76, 289.
[5]) Otto, diese Berichte XV, 122.
[6]) Bender, Ann. Chem. Pharm. 148, 96. Inaug.-Diss. Tüb. 1866.
[7]) Hemilian, Ann. Chem. Pharm. 168, 145.

geführt, und diese ist um so vortheilhafter, als das äthylschwefelsaure Natrium rein im Handel vorkommt.

Erwärmt man concentrirte Lösungen molecularer Mengen Natriumsulfit und äthylschwefelsaures Natrium 6—8 Stunden, so findet schon bei Siedetemperatur im offnen Gefäss eine allerdings nur geringe Umsetzung statt im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_5SO_4Na + Na_2SO_3 = C_2H_5SO_3Na + Na_2SO_4$$

Aethylschwefelsaures Natrium. — Aethylsulfonsaures Natrium.

Viel rascher und fast quantitativ vollzieht sich dieselbe hingegen in geschlossenen Gefässen bei 110—120°, Temperaturen, die die Anwendung von Lintner'schen Druckflaschen oder Selterswasserflaschen ohne grosse Gefahr der Explosion ermöglichen.

Am besten operirt man auf folgende Weise: 2 Theile krystallisirtes Natriumsulfit werden im gleichen Gewicht Wasser möglichst vollständig gelöst, in Lintner'sche Druckflaschen eingefüllt und 1 Theil äthylschwefelsaures Natrium zugegeben. Die Flaschen werden darauf verschlossen und 3—4 Stunden im Luftbade auf 110—120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Flascheninhalt in eine Schale ausgegossen, worauf nach einiger Zeit (event. nach Einbringen eines Kryställchen Glaubersalz) die Hauptmenge des bei der Reaction entstandenen Glaubersalzes auskrystallisirt. Die dicke Krystallmasse wird an der Pumpe abgesaugt und die durchlaufende Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, der zum Wesentlichen aus äthylsulfonsaurem Natrium, etwas Glaubersalz und dem überschüssig zugesetzten Natriumsulfit besteht, wird mit starkem Spiritus (96° Tr.) ausgekocht und die alkoholische Flüssigkeit möglichst klar durch ein im Heisswassertrichter befindliches Sternfilter abgegossen; aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das äthylsulfonsaure Natrium in kleinen Blättchen oder Nädelchen, die in der Regel schon nach dieser einmaligen Krystallisation sich als vollkommen rein erwiesen. Es empfiehlt sich, hierzu ziemlich viel Spiritus zu verwenden, da das äthylsulfonsaure Natrium auch in siedendem Alkohol nur mässig löslich ist.

Zur Identificirung der auf diese Weise erhaltenen Aethylsulfonsäure wurden dargestellt und untersucht: das Natriumsalz, das Jodnatriumdoppelsalz, das Baryumsalz und das Chlorid. Es zeigte sich hierbei, dass die in der Literatur enthaltenen Angaben zum Theil einer Berichtigung bedürftig sind; wahrscheinlich war es in manchen Fällen aus Mangel an Material nicht möglich, die betreffenden Salze genügend zu reinigen, da nach den früheren Methoden die Ausbeute an Aethylsulfonsäure meist nur mässig war, ein Uebelstand, der nach meiner Methode fortfällt.

Aethylsulfonsaures Natrium, $C_2H_5SO_3Na + H_2O$.

Das lufttrockene Salz verliert beim Erwärmen Krystallwasser, und zwar lässt es sich bei 100° vollständig, wenn auch nur langsam entwässern, wobei Kopp [1]) Schwierigkeiten fand.

I. 0.0491 g Substanz verloren bei 100° 0.1151 g Wasser.
II. 1.0486 g Substanz verloren bei 100° 0.1262 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_2H_5SO_3Na + H_2O$
H_2O	12.13.	12.03	12.00

Das bei 100° zum constanten Gewicht getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen:

I. 0.3306 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.1539 g Kohlensäure und 0.0916 g Wasser.
II. 0.2038 g ergaben bei der Schwefelbestimmung nach Carius 0.3416 g Baryumsulfat.
III. u. IV. 0.3316 g bezw. 0.2526 g lieferten 0.1780 g bezw. 0.1857 g Baryumsulfat.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_2H_6SO_3Na$
C	18.20	—	—	—	18.18
H	4.41	—	—	—	3.79
S	—	24.11	—	—	24.24
Na	—	—	17.39	17.40	17.43
O	—	—	—	—	36.36
					100.00.

Das Analysenmaterial rührte von verschiedenen Darstellungen her.

Aethylsulfonsaures Natrium, Jodnatrium, $4\,C_2H_5SO_3Na, JNa, H_2O$.

Zur directen Darstellung des oben erwähnten, bei der Herstellung von Aethylsulfonsäure mittelst Jodäthyl entstehenden unbequemen Jodnatriumdoppelsalzes wurden 2 Gewichtstheile entwässertes äthylsulfonsaures Natrium und 1 Gewichtstheil Jodnatrium in Spiritus von 96° Tr. unter Zusatz von ganz wenig Wasser in der Hitze gelöst. Beim Erkalten erstarrte der ganze Kolbeninhalt in hübschen seidenglänzenden Nädelchen. Die Krystallmasse wurde an der Pumpe abgesaugt, mit Spiritus gewaschen und noch 2—3 Mal aus starkem Spiritus umkrystallisirt.

Beim mehrstündigen Trocknen bei 100° wie auch bei 120—130° erlitt das lufttrockne Salz keinen Gewichtsverlust; bei 10 stündigem Erhitzen auf 145—160° hatten 0.54 g Substanz auch nur 6 mg abgenommen, jedoch zeigte deutliche Gelbfärbung den Beginn einer Zer-

[1]) Kopp, Ann. Chem. Pharm. 35, 347.

setzung an. Dennoch muss, wie die Analyse unzweideutig ergeben hat, das Molekül des Doppelsalzes noch Wasser enthalten.

I. 0.2992 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale 0.1512 g Kohlensäure und 0.0910 g Wasser.
II. 0.2025 g lieferten 0.1084 g Natriumsulfat.
III. 0.2819 g ergaben 0.0948 g Silberjodid.
IV. 0.2163 g lieferten 0.1106 g Natriumsulfat.
V. 0.4150 g ergaben 0.1393 g Silberjodid.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $4C_2H_5SO_3Na, NaJ, H_2O$
C	13.78	—	—	—	—	13.79
H	3.38	—	—	—	—	3.16
J	—	—	18.24	—	18.12	18.25
Na	—	16.54	—	16.59	—	16.52

Das Analysenmaterial rührte von 3 verschiedenen Darstellungen her.

Bender hatte aus seinen Analysen die Formel $4\,C_2H_5SO_3Na, NaJ$ abgeleitet; jedoch stimmen seine Analysenzahlen, abgesehen von denen für Kohlenstoff und Schwefel, ebenfalls besser für wasserhaltiges Salz.

	Gefunden v. Bender[1]		Berechnet	
	I.	II.	für $4\,C_2H_5SO_3Na, NaJ$	für $4\,C_2H_5SO_3Na, NaJ, H_2O$
C	14.27	—	14.16	13.79
H	[3.58][2]	—	2.95	3.16
J	18.35	18.30	18.73	18.25
Na	16.32	—	16.95	16.52
S	19.64	—	18.87	18.39

Aethylsulfonsaures Baryum, $(C_2H_5SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Das äthylsulfonsaure Baryum wurde auf die Weise gewonnen, dass rohes äthylsulfonsaures Natrium mit Schwefelsäure zersetzt, die freie organische Säure mit der überschüssigen Schwefelsäure durch starken Spiritus ausgezogen, nach dem Vertreiben des Spiritus verdünnt und in der Wärme mit Baryumcarbonat abgesättigt wurde; die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und alsdann so lange unter Umrühren mit Spiritus versetzt, bis eine bleibende Trübung entstand. Nach einigem Stehen krystallisirt aus dieser Flüssigkeit das äthylsulfonsaure Baryum in farblosen glänzenden Nadeln aus.

0.3713 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0.0341 g Wasser und lieferten 0.2238 g Baryumsulfat.

---

[1] Inaug.-Diss. p. 8.
[2] Es war etwas Jod in das Chlorcalciumrohr übergegangen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_2H_5SO_3)_2Ba + 2H_2O$
H_2O	9.18	—	9.20
Ba	—	35.44	35.04

Hiernach hat das krystallisirte äthylsulfonsaure Baryum die Zusammensetzung $[C_2H_5SO_3]_2Ba + 2H_2O$. Bender[1]) fand darin 8.9 pCt. Wasser, giebt jedoch die incorrecte Formel $C_2H_5SO_3Ba + H_2O$ statt der richtigen $C_2H_5SO_3ba + H_2O$ oder $(C_2H_5SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Löwig und Weidmann, Kopp und Hemilian geben den Wassergehalt des äthylsulfonsauren Baryums zu niedrig an (ca. 5 pCt.), was vielleicht auf theilweise Verwitterung des Analysenmaterials zurückzuführen ist.

Aethylsulfonsäurechlorid, $C_2H_5SO_2Cl$.

Das Chlorid der Aethylsulfonsäure wurde durch Zusammenreiben von getrocknetem Natriumsalz mit Phosphorpentachlorid, Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser und Rectification des sich abscheidenden Oeles in guter Ausbeute erhalten. Der Siedepunkt lag bei 171—173° (uncorr.). Carius[2]) fand den Siedepunkt bei 177.5° (corr.), Otto[3]) bei 171°.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

---

133. R. Kusserow: Ueber zwei beim Erhitzen der *m*-Hydrazobenzoësäure mit Zinnchlorür entstehende Säuren.

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

Von Griess[4]) wurde beim Erhitzen der *m*-Azoxybenzoësäure mit Zinn und Salzsäure die Diamidodiphensäure erhalten und dabei das Auftreten einer amorphen Substanz, die er für ein Zinndoppelsalz der Diamidodiphensäure ansprach, beobachtet. G. Schultz[5]) stellte nach demselben Verfahren aus der *m*-Azoxybenzoësäure und *m*-Azobenzoësäure die Diamidodiphensäure dar, erwähnt aber, dass beim Kochen mit Zinn und Salzsäure nach einiger Zeit vollständige Lösung eingetreten sei. Als ich zur Gewinnung der Diamidodiphensäure ein ähnliches Verfahren einschlug, welches sich von dem von Griess und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 148, 98; Inaug.-Diss. p. 12.
[2]) Carius, Jahresbericht 1870, 727.
[3]) Otto, diese Berichte XV, 122.
[4]) Diese Berichte VII, 1609.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 196, 19.

Schultz angewandten nur dadurch unterschied, dass ich von der *m*-Hydrazobenzoësäure ausging und nicht mit Zinn und Salzsäure, sondern mit einer Zinnchlorürlösung erwärmte, beobachtete ich das Auftreten von noch zwei anderen Säuren, die, wie ich glaube, noch nicht bekannt sind.

m-Nitrobenzoësäure wurde mit Natronlauge und Zinkstaub auf dem Wasserbade erwärmt, bis die zuerst gelbe Flüssigkeit vollkommen farblos geworden war und sich Wasserstoff reichlich entwickelte.

Bei Anwendung von 50 g Nitrobenzoësäure ist die Reaction in ½—¾ Stunde beendigt. Es wird dann in Salzsäure filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen und mit so viel Zinnchlorürlösung, dass auf 2 Mol. der Nitrobenzoësäure 1 Mol. Zinnchlorür kommt, längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei geht der grösste Theil als Diamidodiphensäure in Lösung, aber selbst nach 24 Stunden bleibt noch ein gelber, zinnhaltiger Rückstand, der auch, für sich mit erneuter Zinnchlorürlösung erwärmt, nicht gelöst wird. — Dieser Rückstand wird mit siedender Sodalösung behandelt, welche unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von Zinnhydroxyd die zwei Säuren aufnimmt. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz der einen in weissen Nadeln aus, während das der anderen sich erst aus dem durch Eindampfen concentrirten Filtrat abscheidet. Von beiden Natriumsalzen zusammen wurden aus 300 g Nitrobenzoësäure etwa 35 g gewonnen.

Ich vermuthe, dass auch der von Griess beobachtete und für eine Zinnverbindung der Diamidodiphensäure gehaltene Rückstand diese beiden Säuren enthielt.

I. Säure, $C_{14}H_{12}N_2O_4$.

Sie ist in dem zuerst auskrystallisirenden, schwerer löslichen Natriumsalz enthalten und wird aus der Lösung desselben durch Salzsäure in voluminösen, gelben Flocken gefällt. In Wasser und Weingeist ist sie kaum löslich; ihr Schmelzpunkt liegt über 290°. Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelwasserstoffwasser oder leitet in dieselbe Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich die Säure sogleich in citronengelben, feinen Nadeln ab, die frei von Schwefel sind und beim Verbrennen keine Asche hinterlassen. Das Natriumsalz wird von Schwefelwasserstoff fast vollständig zersetzt. 4 g wasserfreies Natriumsalz gaben 3.2 g der Säure (berechnet 3.6 g), das Filtrat hinterliess beim Abdampfen Schwefelnatrium, gemengt mit geringen Spuren organischer Substanz.

Zur Analyse wurde die Säure bei 170° getrocknet.

I. 0.2682 g Substanz lieferten 0.5928 g Kohlensäure und 0.1224 g Wasser.
I. 0.3986 g Substanz lieferten 36.5 ccm Stickstoff bei 14° und 758 mm.
II. 0.2348 g Substanz lieferten 20.5 ccm Stickstoff bei 13° und 771 mm.

Die Säure zu dieser letzten Stickstoffbestimmung war mit Schwefelwasserstoff aus dem Natriumsalz gefällt.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	
C	61.7	61.4	—	pCt.
H	4.4	5.1	—	»
N	10.3	10.7	10.5	»
O	23.6	—	—	»
	100.0			

Die Säure ist einbasisch und verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu Salzen.

Natriumsalz, $C_{14}H_{11}N_2O_4Na, 4H_2O$.

Weisse Nadeln, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 180°.

0.9095 g lufttrockene Substanz lieferten 0.1860 g Wasser.

0.5077 g Substanz, bei 180° getrocknet, lieferten 0.1138 g Natriumsulfat.

0.4060 g Substanz, bei 180° getrocknet, lieferten 24 ccm Stickstoff bei 13° und 746 mm.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	19.7	20.4 pCt.
Na	7.8	7.3 »
N	9.6	9.7 »

Das Kaliumsalz wurde durch Kochen der bei Behandlung der Hydrazobenzoësäure mit Zinnchlorür sich abscheidenden unlöslichen Verbindung mit einer Kaliumcarbonatlösung erhalten. Es krystallisirt in weissen Nadeln, die kürzer sind als die des Natriumsalzes und in Wasser etwas leichter löslich zu sein scheinen.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{11}N_2O_4)_2Ba, 2H_2O$.

Die Lösung des Natriumsalzes wird mit Chlorbaryum gefällt. Gelbe, mikroskopische Nadeln, in Wasser fast unlöslich. Bei 200° entweicht das Krystallwasser, wobei die gelbe Farbe in weiss übergeht.

I. 0.4856 g lufttrockene Substanz lieferten 0.0343 g Wasser.

I. 0.3247 g wasserfreie Substanz lieferten 0.1144 g Baryumsulfat.

II. 0.3736 g wasserfreie Substanz lieferten 0.1300 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
H_2O	7.5	7.1	—	pCt.
Ba	20.2	20.7	20.4	»

Silbersalz.

Silbernitrat bringt in der Lösung des Natriumsalzes einen weissen, käsigen Niederschlag hervor, der in heissem Wasser kaum, in Ammoniak leicht löslich ist und beim Kochen der ammoniakalischen Lösung kein Silber abscheidet. Im feuchten Zustande schwärzt sich

der Niederschlag am Lichte. Das lufttrockene Salz erleidet bei 180° keinen Gewichtsverlust. Die Analysen dieses Salzes lieferten Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_{14}H_{11}N_2O_4Ag$ berechneten nicht übereinstimmten.

I. 0.303 g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0.5574 g Kohlensäure und 0.0906 g Wasser.

I. 0.3134 g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 19 ccm Stickstoff bei 16° und 778 mm.

I. 0.2995 g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0.1094 g Chlorsilber.

II. 0.2788 g lufttrockene Substanz lieferten 0.1026 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{14}H_{11}N_2O_4Ag$	Gefunden I.	II.	
C	44.3	50.2	—	pCt.
H	2.9	3.3	—	»
N	7.4	7.2	—	»
O	16.9	—	—	»
Ag	28.5	27.5	27.7	»
	100.0			

Zur nochmaligen Darstellung des Silbersalzes, um die Ursache dieses nicht erwarteten Resultates aufzusuchen, fehlte mir das Material.

Chlorwasserstoffverbindung, $C_{14}H_{12}N_2O_4, HCl$.

Verdünnte Salzsäure wirkt auf die Säure nicht ein, concentrirte verwandelt die gelbe Säure in einen Brei weisser, mikroskopischer Nadeln, die in heisser Salzsäure nur wenig löslich sind. Beim Zusammenbringen mit Wasser wird die Salzsäure der Verbindung entzogen und die ursprüngliche Säure scheidet sich in gelben Nadeln ab. Die von Salzsäure noch feuchte Verbindung kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Zur Bestimmung der Salzsäure wurde mit Wasser aufgekocht, die abgeschiedene Säure bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt.

0.3473 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.1523 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
HCl	11.8	11.2 pCt.

Bromwasserstoffverbindung, $C_{14}H_{13}N_2O_4, HBr$.

Sie bildet weisse, mikroskopische Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden und sich bei 100° nicht verändern.

0.4376 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.236 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
HBr	23.0	23.2 pCt.

Jodwasserstoffverbindung.

Sie gleicht vollkommen den vorhergehenden, wurde aber nicht analysirt.

Schwefelsäureverbindung, $(C_{14}H_{12}N_2O_4)_2, H_2SO_4$.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure in der Kälte langsam auf und auf Zusatz von Wasser fällt die Schwefelsäureverbindung in kleinen Nadeln aus. Mit kaltem Wasser lässt sie sich auswaschen, von kochendem wird sie unter Abspaltung der Schwefelsäure zersetzt; in heisser verdünnter Schwefelsäure ist sie kaum löslich.

0.2189 g lufttrockene Substanz lieferten 0.0785 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	15.3	15.1 pCt.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° findet keine Zersetzung statt, Wasser fällt wieder die eben beschriebene Verbindung.

Dass diese Säure isomer ist mit der Hydrazobenzoësäure und der Diamidodiphensäure ist nach den bei allen Analysen gefundenen Zahlen nicht zu bezweifeln, aber ihre Constitution muss eine wesentlich andere sein. Vielleicht besitzt sie die Structur

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\NH\end{cases}>O,$$
$$C_6H_4\begin{cases}CO\\NH_2\end{cases}$$

welche ihren Charakter als einbasische Säure und einsäurige Base zum Ausdruck brächte. Gegen dieselbe spricht allerdings, dass es nicht gelang, die Säure durch Addition von 2 Wasserstoffatomen in 2 Mol. Amidobenzoësäure zu verwandeln, wie nach der angenommenen Formel zu erwarten war; durch anhaltendes Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub wurde sie nicht verändert, ebenso wenig durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 170°.

Eine Diazoverbindung der Säure scheidet sich ab, wenn die mit Eis gekühlte Lösung des Natriumsalzes mit 2 Mol. Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure versetzt wird. Sie ist ein hellbraunes, krystallinisches Pulver, das beim Erwärmen mit Wasser und auch mit Weingeist Stickgas entwickelt, durch den Schlag nicht explodirt und beim Erhitzen auf dem Platinblech sich stark aufbläht und schwer verbrennliche Kohle hinterlässt. Beim Trocknen zersetzte sie sich und war deshalb zur Analyse nicht tauglich.

Die Hydrazinverbindung entsteht beim Eintragen der Diazoverbindung in eine concentrirte Zinnchlorürlösung. Die braune Farbe der Diazoverbindung verschwindet langsam und nach mehreren Stunden ist eine weisse breiartige Masse entstanden, die mit Wasser gewaschen und zur Entfernung des Zinns eine Stunde mit Sodalösung gekocht wird. Aus dem Filtrat fällt Salzsäure die Hydrazinverbindung als voluminöse, amorphe weisse Masse, die in kochendem Wasser sehr wenig, in Weingeist ganz unlöslich ist. Als Hydrazinverbindung do-

cumentirt sie sich durch reichliche Stickgasentwickelung beim Erwärmen mit Eisenchlorid oder Kupfervitriol.

0.2058 g bei 140° getrocknet, lieferten 25.5 ccm Stickstoff bei 14° und 749 mm.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Gefunden
N 14.6	14.3 pCt.

Die Constitution dieser Verbindung würde sein, wenn die oben gegebene Formel angenommen wird,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\NH\end{matrix}>O.$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N_2H_3\end{matrix}$$

Bekanntlich liefert das Baryumsalz der Diamidodiphensäure bei der Destillation mit Aetzbaryt-Benzidin, derselbe Versuch mit der von mir beschriebenen Säure ausgeführt gab kein brauchbares Resultat. Es wurden 4 g des Baryumsalzes mit entwässertem Aetzbaryt zuerst in einem böhmischen Rohr erhitzt, weil aber starkes Aufblähen eintrat, musste der Inhalt des Rohres in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase gebracht werden. Obgleich nun schliesslich bis zum schwachen Rothglühen erhitzt wurde, traten nur einige Milligramme eines Destillates auf, das sich im Retortenhalse in eisblumenartigen Krystallen absetzte und in einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure sich leicht zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit löste.

II. Säure, $C_{14}H_{10}N_2O_3$.

Oben ist angeführt, dass in der Mutterlauge des Natriumsalzes der ersten Säure noch das Natriumsalz einer zweiten enthalten ist. Aus der mit Thierkohle entfärbten Mutterlauge scheidet es sich nach der Concentration in feinen weissen Nadeln ab, die von Wasser ziemlich leicht aufgenommen werden und eine blau fluorescirende Lösung bilden. Salzsäure fällt daraus die freie Säure, die aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln anschiesst und auf dem Platinblech nicht schmilzt.

0.2418 g der bei 100° getrockneten Säure lieferten 21.6 ccm Stickstoff bei 12.5° und 766 mm.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_3$	Gefunden
N 11.0	10.6 pCt.

Baryumsalz, $(C_{14}H_9N_2O_3)_2Ba, 7H_2O$(?).

Es scheidet sich in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln ab, wenn die heisse Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum verzetzt wird. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

1.7003 g über Schwefelsäure getrocknet, lieferten bei 140° = 0.2659 g Wasser.

0.3866 g bei 140° getrocknet, lieferten 0.735 g Kohlensäure und 0.1064 g Wasser.

0.3631 g bei 140° getrocknet, lieferten 28 ccm Stickstoff bei 11° und 746 mm.

0.5328 g bei 140° getrocknet, lieferten 0.190 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
7 Krystallwasser	16.4	15.6 pCt.
$(C_{14}H_9N_2O_3)_2Ba$		
C	52.1	51.9 »
H	3.1	3.0 »
N	8.7	9.2 »
O	14.9	— »
Ba	21.2	21.0 »
	100.0.	

Das Silbersalz wird durch Silbernitrat aus der Lösung des Natriumsalzes als weisser Niederschlag erhalten, der sich im feuchten Zustande am Lichte schwärzt, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak ist und beim Kochen der ammoniakalischen Lösung kein Silber abscheidet.

Die Lösungen der Salze zeigen blaue Fluorescenz. Während die Salze der ersten Säure durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung der freien Säure zersetzt werden, geschieht dieses bei den Salzen der zweiten Säure nicht.

Chlorwasserstoffverbindung, $C_{14}H_{10}N_2O_3, HCl$.

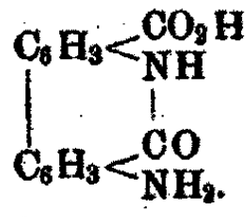
Beim Erwärmen der Säure mit mässig concentrirter Salzsäure entsteht diese Verbindung, die von kaltem Wasser schwer, von heissem leicht zersetzt wird. Sie krystallisirt in weissen mikroskopischen Nadeln und verträgt 100° ohne Zersetzung.

0.488 g bei 100° getrocknet lieferten 0.2318 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
HCl	12.6	12.4 pCt.

Eine Diazoverbindung scheidet sich als gelber Niederschlag auf Zusatz von Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure zur Lösung des Natriumsalzes aus. Sie scheint beständiger zu sein, als die aus der ersten Säure gewonnene.

Diese zweite Säure ist wie die erste einbasisch und einsäurig, enthält also nur einmal die Gruppen CO_2H und NH_2. In der Zusammensetzung unterscheidet sie sich von der ersten durch einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser und ihre Constitution lässt sich vielleicht durch die folgende Formel geben:



Greifswald, den 20. März 1890.

134. C. Schall: Erweiterung der letzten Abhandlung betr. Dichtebestimmung.

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

Vor einiger Zeit bemühte ich mich, ein Verfahren zu ersinnen, das der gleichen, grossen Genauigkeit fähig wäre wie das von Nielson und Pettersson gefundene (Journ. für prakt. Chem. N. F. 33, 1). Dieses Ziel glaube ich mit der letzten Abhandlung (diese Berichte XXII, 140) erreicht zu haben. Damals durften Vereinfachungen der Methode[1]) nur insofern angewandt werden, als sie die Genauigkeit derselben nicht beeinträchtigten. Wie sich die Verwendung des zuletzt gefundenen Princips gestaltet, wenn es auf blosse Molecular-gewichtsbestimmung ankommt, möchte ich heute, wenigstens einleitend, zeigen. Das vielfach angewandte Victor Meyer'sche Gasverdrängungsverfahren, welches letzthin auch für verminderten Druck in sehr praktischer Weise modificirt wurde (V. Meyer und R. Demuth, diese Berichte XXIII, 311), benöthigt bei aller Einfachheit doch Dampfmantel und Birne, die beide sich kaum gut im Laboratorium selbst herstellen lassen. Ferner ist die Resultatsberechnung an die bekannte, umständliche Reduction auf Normaldruck und Temperatur geknüpft. Alle einigermaassen bequemen Methoden leiden, soweit mir bekannt, unter demselben Uebelstand. Ich glaube mich daher berechtigt, ein Verfahren zu veröffentlichen, welches von dem letzteren frei, wie mir scheint, einfach und mit den gewöhnlichsten Laboratoriumsutensilien ausführbar ist. Bis nun habe ich nur wenige Versuche damit ausführen können, welche aber sicher die Verwendbarkeit anzeigen. Sollten also Birne und Dampfmantel des V. Meyer'schen Verfahrens aus irgend einem Grunde nicht gleich beschaffbar sein, ebenso ein Barometer fehlen, so mögen diese Zeilen eine Abhülfe bieten.

In meiner letzten Abhandlung (l. c.) führte ich ein bestimmtes Luftvolumen durch ein Messrohr in die Birne ein, um den Druck dieses Gases mit dem des Dampfes zu vergleichen. Statt das Gewicht jenes Raumtheils Luft durch umständliche Reduction zu ermitteln, ist es einfacher, eine gekannte Menge eines reinen Salzes, z. B. Soda (aus Bicarbonat leicht durch Glühen erhältlich) zu zersetzen. Diese liefert eine gewisse Quantität Kohlendioxyd, deren Druck wir mit dem der vergasten Substanz vergleichen. Ist z. B. die Menge der letzteren = s, die des Kohlendioxyds = s', so wäre die Dichte D, wenn die

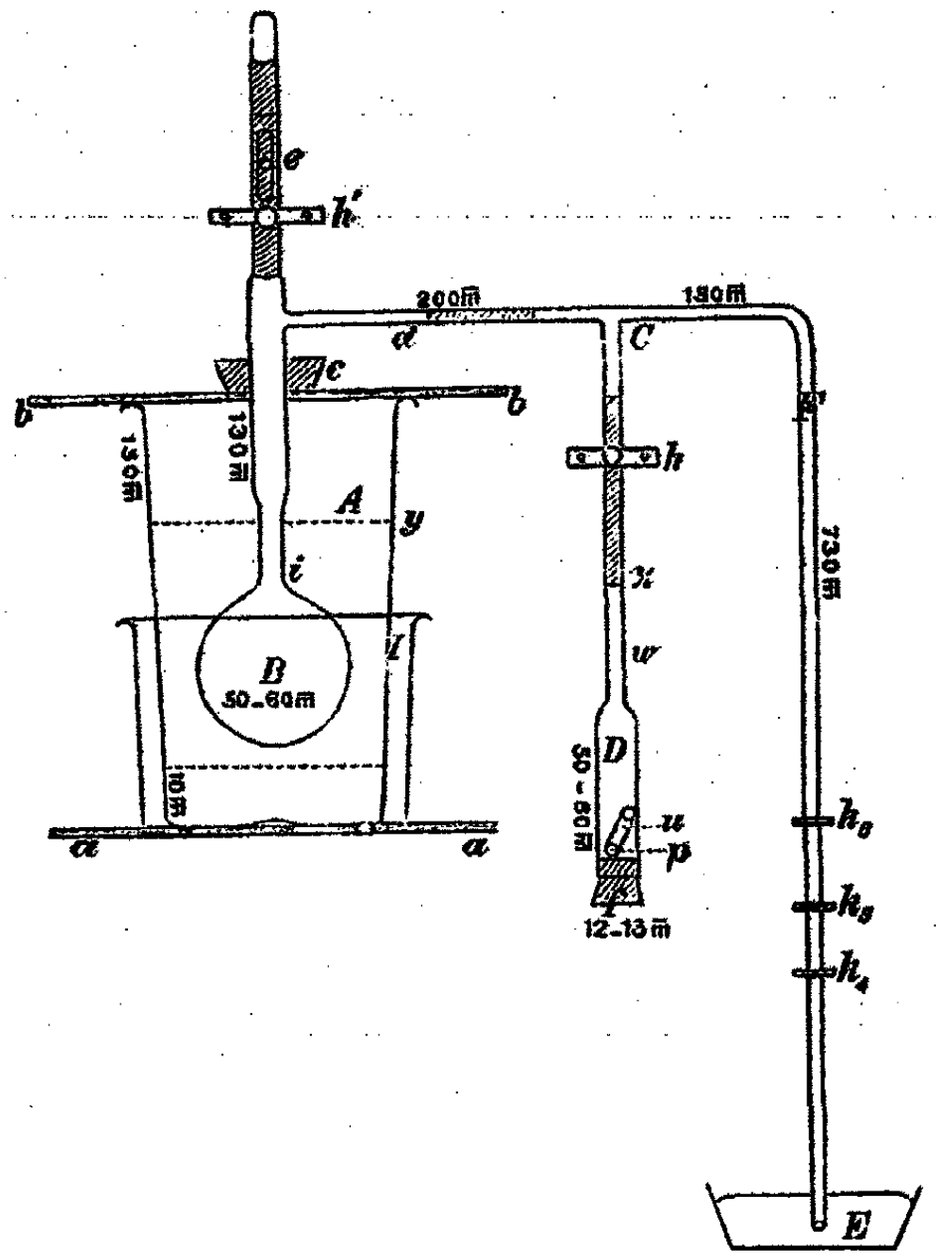
[1]) In derselben möchte ich noch zweier Methoden von Th. W. Richards (Chem. News No. 1522 und No. 1526) erwähnen, welche mir in zu verdankender Weise berichtet wurden. Die erste ist eine geschickte Abänderung des Meunier'schen, die letztere ähnlich dem Eykman'schen und Dyson'schen Verfahren.

des Kohlendioxyds, auf Luft unter gleichen Umständen bezogen, als 1.529 angenommen wird:

$$D = \frac{s}{s'} \times \frac{53}{22} \times 1.529 \times \frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4} \text{ oder } = \frac{s}{s'} \times 3.682 \times \frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4} \quad \text{(I.)}$$

In dieser Formel bedeutet $\frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4}$ das Druckverhältniss von Kohlendioxyd zum Dampf. Denken wir uns $s = s'$, also die Substanz auf der Waage mit einem bestimmten Gewicht Soda genau ins Gleichgewicht gebracht, so wäre:

$$D = 3.682 \times \frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4} \quad \text{(II.)}$$



Es ist also nur nothwendig, das Druckverhältniss des Substanzdampfes zu dem des Kohlendioxyds, aus derselben Gewichtsmenge Soda erhalten, experimentell zu ermitteln, und es ergiebt sich, fast durch blosse Kopfrechnung, die Dichte, ähnlich wie bei dem bekannten Landolt'schen Verfahren aus der blossen Vergleichung der Volume.

Die beigefügte Skizze des benutzten Apparates zeigt zunächst den Erhitzungsraum A. Derselbe stellt ein Becherglas vor (Dimen-

elonen überall bei der Zeichnung angegeben). Ueber dieses ist ein etwas weiteres, zur Hälfte abgesprengtes, ohne Boden geschoben in der Art, wie es die Figur aufweist. Diese Einrichtung bewirkt, dass bei Erwärmung mit Bunsenbrenner selbst Diphenylamin und noch höher erwärmter Dampf rasch zur gewünschten Höhe ansteigt, und vernichtet den abkühlenden Einfluss der Zimmerluftströmungen.

Unten in *A* befindet sich die Heizsubstanz. Ist dieselbe fest (Diphenylamin), so muss sie, ehe das Glas auf das angewärmte Weissblech *a a* (Kupferblech, Material von Theekisten u. s. w. verwendbar) gestellt wird, vorsichtig über dem Gasbrenner an den Rändern geschmolzen werden [1]). Durch ein Loch und Schlitz der Weissblech-, besser Asbestplatte *b b* geht der Hals eines 150—200 ccm in der Kugel fassenden Siedekölbchens *B* und liegt vermittelst des Korkes *c* auf dem Blech auf. Die Ansatzröhre *d* ist am besten 100—110 mm oberhalb des Gefässes befindlich [2]). Sollte sie weiter unten sitzen, so kann man sie den Hals entlang bis zur erwähnten Abbiegungsdistanz führen.

Durch Kautschukschlauch dicht anstossend verbunden, leitet dieselbe dann zum T-Rohr *C'*. Der eine Schenkel desselben verlängert sich in das Manometer *F* (innerer Durchmesser höchstens 4—5 mm), welches in ein Gefäss mit Quecksilber hinein (*E*) endigt und mit drei event. vier übergestreiften Kautschukringen (k_6, k_5, k_4) versehen ist, die leicht mit dem Federmesser aus entsprechendem Schlauch zu schneiden sind. Dieselben müssen leicht verschiebbar sein. Der andere Schenkel des T-Rohres führt durch ein mit Quetschhahn *h* versehenes Schlauchstück, nicht dicht anstossend zum Entwicklungsrohr *D*, einem mit Ansatzröhre *w* versehenen Glascylinder. Im weiten Gefässchen *u* befindet sich die abgewogene Soda, die man mit dem Kautschukpfröpfchen *f* in *D* hineinschiebt, ehe man letzteres mit dem T-Rohre verbindet. Dann wird von oben die verdünnte Schwefelsäure (β) mittelst ausgezogener Glasröhre hineingefüllt, so dass sie 2—3 mm unterhalb des Randes das Becherchen umspült. Die Adhäsion und der geringe Fettüberzug des Glases verhindern vollkommen jede Berührung der beiden Substanzen selbst bei rascher Bewegung von *D*, so dass dieses bequem und dicht mit dem Apparat im gefüllten Zustande verbunden werden kann. Die Säure (1 ccm ca.) bedingt zugleich vollkommen luftdichten Schluss des Stopfens.

---

[1]) Bei Befolgung der gegebenen Regel ist mir nie ein Becherglas geplatzt. Der Kolben *B* braucht nicht mit Draht umwickelt zu werden, da selbst bei längerer Berührung desselben mit der Becherglaswandung während der Erhitzung ein Springen der letzteren nicht eintrat.

[2]) Diese Länge ist nur der bequemeren Erwärmungsverhältnisse halber gewählt. Sonst könnte die Röhre noch näher an der Kugel liegen.

Ueber der Kugel *B* wird der Hals des Siedekölbchens bis auf mindestens 5—6 mm inneren Durchmesser ausgezogen oder in der Flamme zusammenfallen gelassen, kurz, auf irgend eine Weise verengt. Je enger der ganze Hals, um so besser, die Weite dürfte 15 bis 20 mm inneren Durchmesser wohl nicht übersteigen. Bei *a* befindet sich das Substanzröhrchen im geschlossenen Schlauch, durch Knetfung des letzteren vom Fallen abgehalten.

Bei Vornahme der Dichtebestimmung verfuhr ich nach Formel (I). Das Soda- und das Substanzröhrchen wurden zusammen auf der gleichen Waagschale erst leer, dann das eine, dann alle zwei gefüllt gewogen. Also eine Wägung mehr als gewöhnlich, die aber bei Formel (II) fortfällt. Man erfährt so den Werth von $\frac{s}{s'}$. Dann wird der Apparat ohne *D* mit offenem *h* wie in der Zeichnung zusammengestellt und die Heizflüssigkeit zum Kochen gebracht. Deren Dämpfe lässt man über die Halseinschnürung des Siedekölbchens etwa bis *y* steigen. Dies ist leicht erreichbar, auch ohne dass irgendwie belästigende Dampfmengen über *b* hinaus entweichen, da jenseits des Glasmantels *I* die Abkühlung sehr stark wird, so dass man keinen Abzug braucht.

Ist die Erwärmung einigermaassen constant geworden, so saugt man bei Arbeiten unter gewöhnlichem Druck bei *z* das Quecksilber in *F* mit dem Mund zu möglichster Höhe und sperrt *h*. Wenn der Apparat dicht ist, (was leicht zu bewerkstelligen, da nur drei Kautschukverbindungen vorhanden), so erreicht das Metall in *F* bald einen festen Stand.

Nun wird das gefüllte *D* angesetzt, *h* geöffnet und darnach erst durch Kautschukring k_6 das Quecksilberniveau in *F* markirt. Neigt man jetzt *D* (indem man bei *f* anfasst), so fliesst die Schwefelsäure nach der Ansatzröhre. Man lässt die Säure wieder zurücksinken unter kurzem Schütteln. Dadurch gelangt sie zur Soda und zersetzt dieselbe. Da sich leicht Gasblasen im Becher festsetzen (innerer Durchmesser 4—5 mm), so ist das Schütteln so lange zu wiederholen, bis alles Kohlendioxyd entwichen ist. Die geringe, von der Schwefelsäure gelöste Kohlensäuremenge, noch durch den verminderten Druck erheblich verringert, darf vernachlässigt werden. Ebenso die Temperaturänderung bei der Reaction (mit 0.01 g Soda im Durchschnitt). Die Zersetzung ist in etwa einer Minute bei der eben angegebenen Sodamenge beendigt. Das Niveau in *F* ist durch das entwickelte Gas gesunken. Man markirt mit k_5. Dann lässt man die Substanz bei *e* fallen und sich vergasen, worauf k_4 an *F* entsprechend verschoben wird. Der Fehler der Volumvergrösserung des Apparats in *F* bei der Druckvermehrung ist bei den angegebenen Verhältnissen einflusslos oder, wenn man will, leicht dadurch zu beseitigen, dass man nach Markirung durch k_5 wieder auf das Niveau von k_6 bringt, ungefähr gleiche Druckvermehrung von

Kohlendioxyd und Substanz vorausgesetzt. Mit dem Entfernen von *D*, Oeffnen von *h* und Löschen der Flamme ist die ganze Operation beendigt, die, vom Zeitpunkt constanter Erwärmung an gerechnet, kaum 10 Minuten Zeit verlangt.

Die Ausmessung der Distanzen $k_6 - k_5$ und $k_5 - k_4$ kann durch irgend einen beliebigen Maasstab geschehen, im Nothfall durch eine Burettentheilung. Je genauer desto besser.

Ueber das Arbeiten mit 1. vermindertem Druck, 2. mit Substanzen, die Kohlendioxyd binden, und 3. im indifferenten Gas wird eine Fortsetzung dieser Zeilen berichten. Sub 1 gehören 2 Bestimmungen der folgenden Tabelle mit Nitrobenzol. Für dieselben sind die Kohlendioxyddruckwerthe der bei gleicher Heizflüssigkeit genauesten Versuche benutzt, denn die Differenz $k_6 - k_5$ bleibt bei Wiederholungen mit genau gleicher Erwärmungeweise für ein gleiches Kohlendioxydgewicht die gleiche und erweist sich, wie man leicht findet, vom Druck im Apparat (die Gesetze nahezu vollkommener Gase angenommen) unabhängig. Daher kann man bei gewöhnlichem Druck das Kohlendioxyd einlassen und bei vermindertem die Substanz vergasen, ohne wesentlichen Einfluss auf die Art der Berechnung der Resultate.

Heizsubstanz	Verbindung	s Gramm	s' Gramm	$k_6 - k_5$ Millimeter	$k_5 - k_4$ Millimeter	Dichte Gefunden	Dichte Berechnet
Diphenylamin	Benzoësäure	0.0172	0.0142	35	34	4.59	4.23
»	»	0.0158	0.0170	31	27	3.93	
Aethylbenzoat	Naphtalin	0.0259	0.0128	22.5	41.5	4.04	4.44
Diphenylamin	»	0.0235	0.0133	29.0	41.5	4.56	
Aethylbenzoat	Phenol	0.0179	0.0128	22.5	40.5	2.86	3.26
»	»	0.0387	0.0129	19.0	67.5	3.10	
Aethylbenzoat	Anilin	0.0194	0.0140	23	37.0	3.17	3.23
»	»	0.0238	0.0181	27	40.0	3.27	
Aethylbenzoat	Nitrobenzol	0.0219	0.0140	23	32.0	4.13	4.26
Wasser	Benzol	0.0253	0.0277	39.5	47.5	2.90	2.71

Was leicht verdampfende Flüssigkeiten anbetrifft, so wird man, wenn Fläschchen nicht zu Gebote stehen, dieselben auf bekannte Weise in Kügelchen einschmelzen, deren capillarer Theil durch Klemmung der Schraube bei *e* im Schlauche festgehalten wird. Eine leichte Bewegung des letzteren genügt, um das Schwanzstück abzubrechen, worauf das Fallenlassen erfolgt.

Die Beziehung der Dampf- auf die Luftdichte vermittelst des spec. Gewichts des Kohlendioxyds könnte wegen des etwas anderen Ausdehnungscoëfficienten des letzteren bedenklich erscheinen. Siehe jedoch F. Nielson und O. Pettersson (diese Berichte XVII, 995).

Zürich, chem. Laborat. d. Universität, im März 1890.

---

185. E. Borsbach: Ueber die Einwirkung des Chinolins auf Kupfervitriol.

(Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.)

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

In meiner Mittheilung über einige Metallochinolide und Chinolindoppelsalze[1]) führte ich unter anderem an, dass aus einer Kupfersulfatlösung auf Zusatz von Chinolin ein grüner Niederschlag entsteht, welcher als ein basisches Kupfersulfat anzusehen ist. Lachowicz[2]) beschreibt nun diesen Niederschlag als eine Verbindung von Chinolin mit Kupfersulfat, von der Formel:

$$3\,C_9H_7N\,.\,2\,CuSO_4\,.\,H_2O.$$

Hiernach hätte das Salz die procentische Zusammensetzung:

Cu	17.49 pCt.
SO_4	26.53 »
H_2O	2.49 »
C_9H_7N	53.49 »
	100.00 pCt.

Infolge dieser Angabe habe ich den Niederschlag, unter Berücksichtigung der Vorschriften von Lachowicz wiederholt dargestellt. Die Einwirkung von Chinolin auf eine concentrirte wässerige Lösung von Kupfervitriol erfolgt erst nach heftigem Schütteln oder Umrühren der Flüssigkeit; die Verbindung scheidet sich alsdann als schön grünes Pulver ab. Dieselbe ist, wie auch Lachowicz constatirte, in kaltem Wasser nur wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Durch Erhitzen mit Wasser wird das Salz zersetzt, Säuren lösen dasselbe unter Zer-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 431.

[2]) Monatshefte für Chem. X, 884.

setzung auf. Entgegen den Angaben von Lachowicz ergab nun die qualitative Analyse der Verbindung die Abwesenheit von Chinolin; beim Erhitzen mit Natronlauge tritt keine Spur von Chinolin auf, auch kann man (behufs quantitativer Bestimmung des Kupfers) die Lösung des Salzes durch den galvanischen Strom direct zersetzen, ohne dass dabei die Zersetzungsproducte von Chinolin bemerkt werden können.

Zur quantitativen Analyse wurde das lufttrockene Salz benutzt; die procentische Zusammensetzung desselben ergab sich bei wiederholter Darstellung zu:

	I.	II.	III.	IV.	
Cu	46.29	45.72	46.38	46.27	pCt.
SO_4	26.56	26.91	27.52	27.25	»
Krystallwasser	9.50	—	—	—	»
Gesammtwasser	—	—	18.96	19.96	»

oder im Mittel unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes:

CuO	57.84 pCt.
SO_3	22.55 »
H_2O	19.46 »
	99.85 pCt.

Die Formel $2CuSO_4 . 3Cu(OH)_2 . 4H_2O$ verlangt:

CuO	58.09 pCt.
SO_3	23.45 »
H_2O	18.46 »
	100.00 pCt.

Wie aus dem Angeführten leicht ersichtlich, verlangen beide Formeln, sowohl die von Lachowicz als die von mir aufgestellte, ungefähr dieselbe Menge Schwefelsäure. Da nun Lachowicz in seinem Salze nur die Schwefelsäure bestimmte, so erklärt sich hieraus die Aufstellung einer falschen Zusammensetzung.

Aachen, im März 1890.

136. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber ein Nebenproduct der Cocaïnsynthese.

(Eingegangen am 26. März.)

Das im vorletzten Heft der Berichte [1]) unter obigem Titel von uns beschriebene, spärlich auftretende Nebenalkaloid hatten wir durch systematischen Abbau als ein Cocaïn charakterisirt und demnächst als Methylcocaïn angesprochen. Wir hatten dabei aber nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass allerdings manche unserer Bestimmungen gleich gut auf ein isomeres Cocaïn gedeutet werden könnten, und dass namentlich unsere Base und deren Spaltungsproducte mit dem in demselben Heft von Einhorn und Marquardt [2]) beschriebenen Rechtscocaïn und Rechtsecgonin eine so grosse Aehnlichkeit besässen, dass ein genauerer Vergleich beider Verbindungsreihen nothwendig werde. Diesen haben wir nun, nachdem wir uns Rechtsecgonin und -Cocaïn nach Einhorn und Marquardt's Angaben dargestellt, ausgeführt, und dabei die noch vorhandenen Differenzen soweit beseitigen können, dass uns die Identität beider Verbindungsreihen jetzt sehr wahrscheinlich erscheint.

Von ihrem Rechtscocaïn hatten Einhorn und Marquardt die für unser Cocaïn sehr charakteristische Schwerlöslichkeit des Nitrats nicht erwähnt. In der That ist dieselbe aber in ganz gleicher Weise wie bei unserer Base auch beim Rechtscocaïn vorhanden; beide Verbindungen fallen aus den Lösungen ihrer salzsauren Salze bei Zusatz von Salpetersäure mit demselben Habitus aus. Beide Nitrate besitzen auch dieselbe Löslichkeit in Wasser, wie folgende Bestimmungen zeigen:

100 Th. Wasser von 20° lösten 1.55 Th. Rechtscocaïnnitrat,
100 Th. » » » » 1.45 Th. des Nitrats unserer Base.

Durch das salpetersaure Salz gereinigt erstarrt auch das Rechtscocaïn, welches Einhorn und Marquardt nur in öligem Zustand erhalten hatten, sehr bald zur Krystallmasse; letztere schmolz noch etwas unscharf von 43—47°, während unsere Base bei 46—47° schmilzt.

Auch die salzsauren Salze beider Basen zeigten im Schmelzpunkt keinen grösseren Unterschied (etwa 3°), als man ihn auch bei identischen Verbindungen, welche sich beim Schmelzen zersetzen, findet.

Da auch das salzsaure Salz unseres Benzoyl(methyl)-ecgonins sehr charakteristisch ist und gut krystallisirt, stellten wir aus Einhorn und Marquardt's Rechtsecgonin durch Behandlung mit Benzoylchlorid die Parallelverbindung dar. Das so gewonnene:

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 508.
[2]) Diese Berichte XXIII, 468.

salzsaure Rechtsbenzoylecgonin, $C_{16}H_{19}NO_4 . HCl$, glich unserer entsprechenden Verbindung vollkommen, schmolz bei 234° — unsere Verbindung bei 236° — unter Zersetzung, und ergab bei der Analyse

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}NO_4Cl$
Cl	10.93	10.90 pCt.

Die Krystallformen der beiden in Rede stehenden Salze hat Hr. Dr. A. Fock vergleichend gemessen und vollständig identisch gefunden. Ueber die Krystallform theilt er uns gütigst Folgendes mit:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.8361 : 1 : 0.5184.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}\, \infty\breve{P}\infty,\ m = \{110\}\, \infty P,\ n = \{310\}\, \infty\bar{P}3,\ l = \{320\}\, \infty\bar{P}\tfrac{3}{2},$$

$$p = \{750\}\, \infty\bar{P}\tfrac{7}{5},\ q = \{011\}\, \breve{P}\infty \text{ und } d = \{102\}\, \tfrac{1}{2}\breve{P}\infty.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind meist prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 4 mm lang und 1½ mm dick; einzelne Individuen sind mehr tafelförmig nach dem Brachypinakoid. Von den Prismenflächen herrschen in der Regel die primären, sowie diejenigen mit dreifacher Makroaxe vor, doch sind dieselben vielfach einseitig ausgebildet; die übrigen Formen machen sich meistens nur dadurch bemerkbar, dass die ersteren nach ihnen gestreift erscheinen. Als Endform tritt regelmässig das primäre Brachydoma auf, dasjenige mit halber Vertikalaxe wurde nur selten in untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
b : m = (010) : (110) =	50° 6′	—
b : q = (010) : (011) =	62° 36′	—
b : d = (010) : (012) =	75° 21′	75° 28′
b : n = (010) : (310) =	74° 16′	74° 26′
b : l = (010) : (320) =	60° 57′	60° 52′
b : p = (010) : (750) =	59° 23′	59° 9′
q : m = (011) : (110) =	72° 40′	72° 50′
q : n = (011) : (310) =	—	82° 23′
d : m = (012) : (110) =	—	80° 44′
d : n = (012) : (310) =	—	85° 51′

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoid b.

Durch die Flächen der Prismenzone gesehen, werden optische Axen nicht bemerkbar.

Auch die Schwerlöslichkeit des Rechtsbenzoylecgoninnitrats stimmt mit der unseres correspondirenden Salzes überein.

100 Th. Wasser von 19° lösen 1.0 Th. salpetersaures Rechtsbenzoylecgonin,

100 Th. Wasser von 19° lösen 1.17 Th. unserer Verbindung.

Zum Vergleich mit Einhorn und Marquardt's Rechtsecgoninmethyläther stellten wir auch aus unserem (Methyl)-Ecgonin den Methylester dar. Derselbe schmolz, Einhorn und Marquardt's Angaben entsprechend, bei 115°, beide Verbindungen drehten gleich stark nach rechts, nämlich:

0.6971 g Rechtsecgoninmethyläther in 10.507 g verdünntem Spiritus im 2 dm-Rohr = + 2.8°.

0.6956 g unseres Aethers in 10.440 g verdünntem Spiritus im 2 dm-Rohr = + 3.0°.

Hiernach scheint uns ein Zweifel an der Identität beider Verbindungsreihen kaum mehr berechtigt. Auch müssen wir der Annahme Einhorn und Marquardt's, dass ihr Rechtsecgonin ein isomeres Ecgonin sei, dem Reactionsverlauf und den Untersuchungeresultaten nach durchaus beipflichten.

Was nun die nicht völlige Uebereinstimmung unserer Analysen mit diesen Schlussfolgerungen anbetrifft, so ist hierzu Folgendes zu bemerken:

Ein grosser Theil der Analysen, welcher mit der Absicht angestellt war, die Cocaïnnatur, Spaltung u. s. w. unserer Verbindung festzustellen, kommt für die Frage, ob hier eine methylhomologe oder isomere Reihe von Verbindungen vorliegt, wegen zu geringen Unterschieds der beiderseits sich berechnenden Zahlen, gar nicht in Betracht. Hierher gehören zunächst alle die Analysen, bei welchen, wie im Stickstoffgehalt des Cocaïns, dem Chlorgehalt seines salzsauren, dem Platingehalt seines Platindoppelsalzes, dem Oxymethylgehalt des Cocaïns, dem Chlorgehalt des salzsauren Benzoylecgonins, die theoretische Zusammensetzungsdifferenz nicht über 0.4 pCt. beträgt, und unsere in der Mitte liegenden Zahlen daher für beide Verbindungsarten gleich gut stimmen. Zum Theil lässt sich dieselbe Betrachtung wohl auch noch auf diejenigen Analysen ausdehnen, die bei einer theoretischen Zusammensetzungsdifferenz von 0.6 pCt. zwischen beide Zahlen fallen.

Dagegen ist im Kohlenstoffgehalt des Cocaïns die durchschnittliche Differenz der von uns gefundenen und der für die Rechtscocaïnformel berechneten Zahlen doch nicht mehr ganz unbeträchtlich — wir fanden 0.6 pCt. Kohlenstoff mehr als die letztere Formel verlangt — und für die ecgoninartige Verbindung wächst die Differenz sogar

auf 1.6 pCt. zuviel im Kohlenstoff, und entsprechend 0.5 pCt. im Chlorgehalt des salzsauren, sowie 0.8 pCt. im Goldgehalt des Golddoppelsalzes zu wenig, also jedenfalls beträchtlich über die Analysenfehler hinaus.

Leider steht uns augenblicklich kein genügendes Material zu Gebote, um unsere Analysen mit der vollen Sicherheit des Erfolges wieder aufnehmen zu können.

Gegenüber den obigen Identitätsnachweisen drängt sich uns aber doch, trotz aller Sorgfalt, welche wir auf die Reinigung unseres, allerdings nicht sehr reichlichen Materials, verwendeten, die Frage auf, ob die noch statthabende Analysendifferenz, namentlich bei dem ecgoninartigen Körper nicht etwa doch von einer nicht ganz vermiedenen Verunreinigung z. B. einer nicht ganz vollständigen Abtrennung der Benzoylgruppe bei der Spaltung herrühren könnte. Das salzsaure Salz des Benzoyl(methyl)ecgonins, aus dem wir ja unsere Verbindung stets darstellen, spaltet sich nämlich, entgegengesetzt dem Verhalten des gewöhnlichen Benzoylecogins, sehr schwer vollständig, was uns sogar bestimmte, in einzelnen Fällen die Zersetzung mit Salzsäure im Rohr bei 130° und selbst 150° vorzunehmen. Dazu kommt noch, dass gerade die Kohlenstoffbestimmung unseres salzsauren (Methyl-)Ecgonins, welche wir, wie in der vorigen Abhandlung (l. c. S. 511) angeführt, verwerfen zu müssen glaubten, weil wir die für unsere Formel zu niedrigen Zahlen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz zuschrieben, gut auf salzsaures Ecgonin stimmt. Wir führen daher diese (Analyse I), sowie zwei weitere Bestimmungen (II und III), die wir seitdem mit demselben Präparat ausgeführt haben, hier noch an:

	Gefunden			Ber. für $C_9H_{15}NO_3 . HCl$
	I.	II.	III.	
C	48.42	48.50	48.51	48.75 pCt.
H	7.46	7.38	7.41	7.22 »

137. Emil Fischer: Reduction der Säuren der Zuckergruppe. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. März.)

Die Verwandlung der sauerstoffreichen Oxysäuren in die zugehörigen Aldehyde, welche in der ersten Mittheilung [1]) nur flüchtig beschrieben ist, hat sich bei näherer Untersuchung als eine sehr fruchtbare Reaction bewiesen, durch welche die Synthese von zahllosen zuckerartigen Verbindungen ermöglicht wird. Die nachfolgenden Mittheilungen haben den Zweck, den Umfang des dadurch erschlossenen Gebietes darzulegen.

Die Reaction gilt nicht für die freie Säure, sondern nur für das Lacton; sie gelingt um so leichter, je beständiger das Lacton ist und wird durch alle Mittel, welche die Lactonbildung aufheben, verhindert. Zum Beweise dieses Satzes mag das Verhalten der Gluconsäure dienen. Die alkalische Lösung der Säure liefert beim Schütteln mit Natriumamalgam keine Spur von Zucker; ebensowenig tritt die Zuckerbildung ein, wenn man die alkalische Flüssigkeit in der Kälte ansäuert und dann in dauernd sauer gehaltener kalter Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Unter diesen Bedingungen verwandelt sich nämlich die Gluconsäure nicht in das Lacton. Aber die Lactonbildung erfolgt beim Kochen oder noch besser beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung, wie Kiliani durch Titration festgestellt hat [2]). Benutzt man ein solches Präparat, welches ein Gemisch von freier Säure und Lacton ist, so liefert die Behandlung mit Natriumamalgam, falls man die Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure immer sauer hält, eine reichliche Menge von Traubenzucker [3]).

Recht lehrreich ist nun der Vergleich mit der isomeren Mannonsäure. Die letztere geht schon in kalter, wässeriger Lösung, sobald man sie aus einem Salz durch Schwefelsäure in Freiheit setzt, allmählich in ihr Lacton über. Man kann sich davon leicht durch die optische Untersuchung überzeugen, da das Lacton sehr stark nach rechts, die freie Säure dagegen entweder gar nicht oder sehr schwach nach links dreht. Dem entspricht das Verhalten gegen Natriumamalgam. Dasselbe erzeugt in der alkalischen Lösung der Säure keinen Zucker. Säuert man dagegen an, lässt etwa ½ Stunde in der Kälte stehen und behandelt jetzt in dauernd sauer gehaltener Flüssigkeit mit Natriumamalgam, so entsteht ziemlich viel Mannose. Die Menge der-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2204.
[2]) Diese Berichte XVII, 1299.
[3]) Diese Berichte XXIII, 804.

selben ist allerdings, wie leicht erklärlich, kleiner, als wenn man von vornherein das Lacton verwendet.

Bei den einfacheren Lactonen ist die leichte Reducirbarkeit durch Natriumamalgam in saurer Lösung längst beobachtet. So erhielt Hessert aus dem Phtalid das Hydrophtalid [1]) und Wolf aus dem Valerolacton Valeriansäure [2]). Aber die Producte der Reaction sind hier ganz andere. Aldehyd entsteht in keinem der beiden Fälle.

Die obigen Versuche über die Reduction der Gluconsäure zu Traubenzucker scheinen eine alte Angabe von Wachtel, welche von Herzfeld [3]) lebhaft bestritten wurde, zu rechtfertigen. Wachtel erhielt durch Reduction von freier Gluconsäure Mannit, während Herzfeld statt der freien Säure das Kalksalz verwandte und daraus keinen Mannit gewinnen konnte. Ich bemerke jedoch ausdrücklich, dass ich den Versuch Wachtel's nicht wiederholt habe und mithin keine Garantie für die Richtigkeit des Resultates übernehmen kann.

Die bisher bekannten einbasischen Säuren der Zuckergruppe liefern sämmtlich Lactone und sind in Folge dessen auch in Zucker zu verwandeln. Ich habe folgende geprüft: die drei Mannonsäuren, die Gluconsäure, Galactonsäure, die Mannose-, Glucose-, Galactose-, Lävulose- und Rhamnosecarbonsäure und endlich das Saccharin. Von den zweibasischen Säuren sind die lactonbildenden, die Zuckersäure und Metazuckersäure ebenfalls leicht reduzirbar, während Schleimsäure und Isozuckersäure [4]), welche keine Lactone bilden, weder in saurer, noch in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam in Aldehyd verwandelt werden. Aber auch hier gelingt die Reduction, wenn man an Stelle der freien Säure ihre Ester verwendet.

Die einbasischen Säuren liefern Zucker. Dagegen entsteht bei den zweibasischen, wenigstens bei vorsichtiger Reduction, eine Aldehydsäure, wie später ausführlicher für die Zuckersäure und den Schleimsäureester gezeigt wird.

Für die practische Ausführung der Reaction sind die obigen Erörterungen über den Verlauf derselben maassgebend. Am besten verwendet man das reine krystallisirte Lacton. Ist dasselbe sehr schwer zu isoliren, wie bei der Gluconsäure oder Zuckersäure, so wird die wässrige Lösung der Säure zum Syrup verdampft und der Syrup noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. In einzelnen Fällen, welche erst in den ausführlichen Abhandlungen besprochen

---

[1]) Diese Berichte XI, 239.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 208, 110.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 220, 363.
[4]) Das benutzte Präparat verdanke ich der Güte des Hrn. F. Tiemann.

werden, erreicht man die völlige Umwandlung der Säure in Lacton durch Erhitzen auf höhere Temperaturen.

Das Lacton oder der lactonhaltige Syrup wird in einer Schüttelflasche in 10 Theilen Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, bis zur beginnenden Eisbildung in einer Kältemischung gekühlt und dann eine kleine Menge $2^1/_2$procentiges Natriumamalgam eingetragen. Beim kräftigen Umschütteln wird dasselbe rasch verbraucht ohne Entwickelung von Wasserstoff. Man fährt dann mit dem Zusatze des Amalgames fort unter dauerndem Schütteln und zeitweisem Abkühlen, während durch häufigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Reaction der Flüssigkeit stets sauer gehalten wird. Gegen Ende der Operation entweicht Wasserstoff. Die Menge des Natriumamalgams wird für den einzelnen Fall am besten empirisch ausprobirt, indem man kleine Proben der Lösung, etwa 0.2 ccm mit Fehling'scher Flüssigkeit titrirt. Das Maximum der Reduction der Kupferlösung bezeichnet den Punkt, wo die Operation unterbrochen wird. Bei Anwendung von reinen Lactonen braucht man die 10—15fache Menge $2^1/_2$procentiges Amalgam. Es ist rathsam, nicht zu grosse Mengen, etwa 10 g Lacton, zu verwenden und die Reduction in 30—40 Minuten zu Ende zu führen.

Die Ausbeute an Zucker aus den einbasischen Säuren schwankt bei Benutzung von reinem Lacton zwischen 40—60 pCt. des letzteren. Selbstverständlich ist dieselbe geringer, wenn man ein Gemisch von Lacton und Säure benutzt. In allen Fällen enthält die Reactionsflüssigkeit, neben Natriumsulfat und Zucker, das Natronsalz der regenerirten Oxysäure und kleine Mengen des durch weitere Reduction des Zuckers entstandenen Alkohols.

Für die Trennung dieser Producte dient folgendes Verfahren. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung wird nach dem Uebersättigen mit Natronlauge filtrirt, wobei zur völligen Klärung ein Zusatz von wenig Thierkohle vortheilhaft ist. Das Filtrat wird dann mit Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfats verdampft und in die 20fache Menge heissen Alkohols eingegossen. Dabei fallen das Natriumsulfat vollständig und die organischen Natronsalze zum grössten Theile aus. Meistens reissen dieselben Zucker mit nieder. Sie werden deshalb in wenig heissem Wasser gelöst und wieder in kochenden Alkohol eingetragen, eventuell muss diese Operation nochmals wiederholt werden, bis der Niederschlag die Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. In einzelnen Fällen, wo der Zucker in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist, verwendet man für die Scheidung 90procentigen Alkohol. Die alkoholischen Lösungen hinterlassen beim Verdampfen den Zucker in der Regel als Syrup. Der letztere enthält ausserdem noch kleine Mengen organischer Natronsalze und endlich den durch zu weit

gehende Reduction entstandenen mehrwerthigen Alkohol. Dieses Rohproduct kann für manche Zwecke, z. B. für die Anlagerung von Blausäure, die Darstellung der Hydrazone und Osazone, direct benutzt werden. Für die völlige Reinigung des Zuckers muss in jedem einzelnen Falle ein besonderes Verfahren ermittelt werden.

Bei der Reduction der Lactone wird, wie oben erwähnt, stets ein Theil in die Säure zurückverwandelt und dadurch der Reaction entzogen. Bei der Trennung durch Alkohol bleibt diese Säure als Natronsalz beim Natriumsulfat. Um dieselbe wieder zu gewinnen, verwandelt man sie am besten in das Lacton, indem man zu der wässrigen Lösung des Salzgemisches eine genügende Menge Schwefelsäure zufügt, um alles Natrium zu binden. Wird dann die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation verdampft und in heissen absoluten Alkohol eingegossen, so fällt das Natriumsulfat aus, und das alkoholische Filtrat hinterlässt beim Verdampfen das Lacton.

Bei der Reduction der zweibasischen Säuren entsteht kein Zucker, sondern eine Aldehydsäure, deren Isolirung in ganz anderer Weise erfolgen muss. Als Beispiel dafür ist später die Reduction der Zuckersäure beschrieben.

Da die Lactone als innere Ester zu betrachten sind, so war vorauszusehen, dass man an Stelle derselben auch die gewöhnlichen Ester verwenden könne. In der That wird der Aethylester der Schleimsäure, welche selbst kein Lacton bildet, durch Natriumamalgam in eine Aldehydsäure verwandelt. Auf diesem Wege hoffe ich, auch aus der Glycerinsäure und Erythroglucinsäure die Aldehyde gewinnen zu können. Ferner habe ich die Versuche von Petriew und Eghis[1]) über die Reduction des Weinsäureäthers wieder aufgenommen.

Schliesslich habe ich die Amide der Oxysäuren in den Kreis der Untersuchung gezogen, konnte aber aus denselben, entgegen meiner Erwartung, keinen Zucker gewinnen. Das ist um so auffälliger, als die aromatischen Amide von Natriumamalgam in saurer Lösung ausserordentlich leicht angegriffen werden[2]).

---

[1]) Beilstein, Handbuch S. 675.

[2]) Das Benzamid liefert dabei nach den Versuchen von Guaresch (diese Berichte VI, 1462) neben wenig Benzaldehyd hauptsächlich Benzylalkohol. Ebenso erhielt Herr Hutchinson im hiesigen Laboratorium aus dem Salicylsäureamid Saligenin und constatirte ferner die leichte Reducirbarkeit des Toluylsäureamids und des Phenylacetamids. Dasselbe fand Herr Marx für das Gallamid und Trimethylgallamid. Die betreffenden Producte werden später beschrieben.

Die Reduction der Säuren ist für die Gewinnung neuer Zuckerarten eine sehr brauchbare Methode. Sie hat zur Auffindung der l. und i. Mannose geführt und die Synthese der natürlichen Zuckerarten ermöglicht. Combinirt mit der von Kiliani zuerst in der Zuckergruppe benutzten Anlagerung von Blausäure kann sie ferner zum Aufbau von kohlenstoffreicheren Zuckerarten dienen. Aus den Carbonsäuren der Mannose, Galactose und Glucose entstehen drei wohl charakterisirte Zuckerarten $C_7H_{14}O_7$. Diese addiren wieder Cyanwasserstoff und liefern dabei drei isomere Säuren $C_8H_{16}O_9$. Letztere lassen sich wieder reduciren; so wurde aus dem Derivat der Mannose bereits ein Zucker $C_8H_{16}O_8$ gewonnen und die Grenze dieses synthetischen Verfahrens lässt sich noch nicht absehen. Ja, die Methode ist sogar bei den Saccharosen, welche eine Aldehydgruppe enthalten, anwendbar. Aus dem Milchzucker wurde durch Addition von Cyanwasserstoff eine Säure $C_{13}H_{24}O_{13}$ gewonnen und auch diese wird durch Natriumamalgam reducirt. Dasselbe gilt endlich für die Rhamnose (Isodulcit), $C_6H_{12}O_5$, aus welcher zwei zuckerähnliche Verbindungen $C_7H_{14}O_6$ und $C_8H_{16}O_7$ erhalten wurden.

Empirische Namen für diese zahllosen Verbindungen zu suchen, wäre eine undankbare Aufgabe. Es scheint mir vielmehr jetzt angezeigt, für die Zuckergruppe eine rationellere Nomenclatur einzuführen. Den Anfang dazu hat bereits Herr Tollens gemacht, indem er die Arabinose und deren Isomere als Pentaglykosen bezeichnete. Mag dieser Ausdruck als Collectivname recht brauchbar erscheinen, so ist er doch für die Bezeichnung der einzelnen Körper entschieden zu lang. Ich schlage deshalb die kürzeren Wörter vor: Pentose, Heptose, Octose, Nonose für die Zuckerarten, Pentit, Heptit etc. für die zugehörigen Alkohole, Heptonsäure, Octonsäure etc. für die Säuren. Ob man die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ als Hexosen oder, wie bisher üblich, als Glucosen bezeichnen will, mag der Geschmack und die Gewohnheit der Fachgenossen entscheiden.

Die einzelnen Producte werden dann durch ein Vorwort, welches die Darstellungsweise andeutet, von einander unterschieden, etwa in folgender Art: Mannoheptose, Mannooctose, Mannoheptit, Mannooctonsäure für die Producte aus Mannose; Galaheptose etc. für die Producte aus Galactose; Glucoheptose[1]) etc. für diejenigen aus Traubenzucker.

[1]) Die jetzt viel gebrauchten Namen Dextrose und Lävulose sind leider recht unglücklich gewählt, da sie leicht eine falsche Vorstellung von den Beziehungen der beiden Zuckerarten zu einander veranlassen. Zudem sind die Wörter dextro und lävo oder die Abkürzungen d. und l., wie ich vor Kurzem gezeigt habe (diese Berichte XXIII, 371) für die Unterscheidung der jetzt bekannten optischen Isomeren kaum entbehrlich. Es scheint mir deshalb rathsam, den Namen Dextrose ganz fallen zu lassen und den älteren, von

Durch die gleiche Methode wird es unzweifelhaft auch gelingen, aus den einfacheren Oxyaldehyden z. B. dem Glycerinaldehyd die Tetrosen und Pentosen zu bereiten. So schwierig diese Versuche auch jetzt noch erscheinen, so glaube ich sie doch in Angriff nehmen zu müssen, weil das wohl der sicherste Weg ist, um die Constitution der natürlichen Zuckerarten völlig aufzuklären.

Im Nachstehenden gebe ich eine kurze Uebersicht über die bisher gewonnenen Resultate, deren ausführliche Beschreibung an anderer Stelle erfolgen wird.

Einbasische Säuren.

1. Die Reduction der d. l. und l. Mannonsäure zu den entsprechenden Mannosen [1]) und der Gluconsäure zu Traubenzucker [2]) ist bereits mitgetheilt.

2. Galactonsäure. Das in reinem Zustande bisher unbekannte Lacton ist in reichlicher Menge in dem Syrup enthalten, welcher beim Abdampfen der wässerigen Lösung der Säure auf dem Wasserbade zurückbleibt. Bei der Reduction desselben entsteht eine recht grosse Menge von Galactose, welche durch Alkohol von den Natronsalzen getrennt und durch Behandlung mit Methylalkohol leicht im reinen krystallisirten Zustande gewonnen wird. Dieselbe wurde durch den Schmelzpunkt 162°, das Drehungsvermögen und das Osazon identificirt.

3. Mannosecarbonsäure. Nach Versuchen des Hrn. Passmore liefert das Lacton etwa 50 pCt. Mannoheptose, welche krystallisirt und nach rechts dreht. Ihr Phenylhydrazon ist in kaltem Wasser

---

Dumas gewählten, schönen Namen Glucose zu gebrauchen. Der Umstand, dass dieses Wort als Klassenname für die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ benutzt wird, steht dem nicht im Wege; zudem habe ich die Ueberzeugung, dass die heranwachsende Generation der Chemiker den systematischen Namen »Hexose« für die Zucker $C_6H_{12}O_6$ bevorzugen wird.

Ungerechtfertigt erscheint mir ferner die in Deutschland übliche Abänderung von Glucose in Glycose; denn Dumas hat gewiss in guter Absicht den Buchstaben »y«, welcher im Glycerin enthalten ist, vermieden, um einen besonderen Namen »glue« zu schaffen. Die romanischen Völker und die Engländer haben denselben beibehalten; dass man ihn in Deutschland abänderte, ist entweder eine reine Willkürlichkeit oder eine philologische Pedanterie.

Der Name Lävulose verdient gleichfalls, verlassen zu werden. Die ältere Bezeichnung Fruchtzucker ist mindestens ebenso brauchbar und viel unzweideutiger, und wenn man dieselbe in das lateinische »Fructose« übertrüge, so wären vorläufig die grössten Schwierigkeiten für die Nomenclatur der Zuckergruppe beseitigt.

[1]) Diese Berichte XXII, 2204; XXIII, 371.

[2]) Diese Berichte XXIII, 804.

schwer löslich und schmilzt bei 188—190° unter Zersetzung. Das Osazon bildet schöne gelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, die unter Gasentwickelung bei 198—200° schmelzen. Durch weitere Reduction wird der Zucker in den siebenwerthigen Alkohol, $C_7H_{16}O_7$, verwandelt. Der letztere ist identisch mit dem Perseït, für welchen kürzlich Maquenne die gleiche Formel festgestellt hat[1]). Dieses Resultat bedeutet die totale Synthese des Perseïts.

Umgekehrt kann der letztere durch Oxydation mit Salpetersäure in Mannoheptose verwandelt werden.

Die Mannoheptose verbindet sich leicht mit Cyanwasserstoff. Die so entstehende Mannoctonsäure bildet ein schön krystallisirendes Lacton vom Schmp. 167—170° und der specifischen Drehung $(\alpha)_D = -43.58$. Daraus entsteht dann weiter durch Reduction die Mannoctose, welche nach rechts dreht und ebenfalls durch das schwer lösliche Phenylhydrazon, $C_8H_{16}O_7.N_2HC_6H_5$, vom Schmelzpunkte 212—213° charakterisirt ist.

4. Glucosecarbonsäure. Die aus dem Lacton gewonnene Glucoheptose krystallisirt aus Wasser in prachtvollen Tafeln, welche nicht ganz constant gegen 190° unter Zersetzung schmelzen. Ihr Phenylhydrazon ist in Wasser leicht löslich; das Osazon bildet goldgelbe Nadeln, welche gegen 197° ebenfalls unter Zersetzung schmelzen. Der Zucker addirt sehr leicht Cyanwasserstoff und die so entstehende Glucooctonsäure bildet ein schön krystallisirendes Barytsalz von der Formel $(C_9H_{15}O_9)_2.Ba$. Die Versuche sind von Hrn. Kleeberg ausgeführt.

5. Galactosecarbonsäure. Das in reinem Zustande bisher nicht bekannte Lacton entsteht nach den Beobachtungen des Hrn. Behringer beim längeren Erhitzen der zum Syrup verdampften Säure auf dem Wasserbade. Es bildet farblose Krystalle, die bei 149 bis 150° schmelzen. Daraus entsteht die Galaheptose. Letztere bildet ein schwer lösliches Phenylhydrazon, welches unter Zersetzung gegen 199° schmilzt und ein Osazon, das gegen 220° unter Zersetzung schmilzt. Auch dieser Zucker addirt Blausäure.

6. Rhamnosecarbonsäure. Durch Reduction des Lactons erhielt Hr. Piloty 50 pCt. des Zuckers,

$$CH_3.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO,$$

welcher als eine Methylhexose zu bezeichnen wäre. Derselbe krystallisirt sehr leicht aus Methylalkohol und schmilzt bei 180—181°. Das Hydrazon ist leicht löslich, das Osazon schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. Durch Addition von Blausäure entsteht daraus eine Methylheptonsäure, deren Lacton, $C_8H_{14}O_7$, leicht krystallisirt. Das letztere liefert dann bei der Reduction eine Methylheptose, deren Hydrazon in Wasser schwer löslich ist.

[1]) Compt. rend. 107, 583.

7. Lävulosecarbonsäure (Fructosecarbonsäure) und Saccharin geben in reichlicher Ausbeute zwei Zuckerarten mit anormaler Kohlenstoffkette, welche in Untersuchung sind.

8. Carbonsäure des Milchzuckers. Nach den Beobachtungen des Hrn. Reinbrecht addirt der Milchzucker unter denselben Bedingungen, wie die einfachen Zuckerarten, Cyanwasserstoff. Die so entstehende Säure enthält ein Kohlenstoffatom mehr, wie die Lactobionsäure [1]). Sie bildet ein unlösliches basisches Bleisalz, reducirt die Fehling'sche Lösung nicht und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht hydrolysirt.

Durch Reduction der zum Syrup verdampften Säure entsteht ein Zucker, der voraussichtlich die Formel $C_{13}H_{24}O_{12}$ hat.

Zweibasische Säuren.

1. Zuckersäure. Für den Versuch diente reine Zuckersäure, welche aus dem Bleisalz dargestellt war. Die wässrige Lösung derselben wurde auf dem Wasserbade verdampft, wobei sie zum Theil in Lacton übergeht. Bei vorsichtiger Reduction des wieder in Wasser gelösten Syrups entsteht eine Säure, welche die Fehling'sche Lösung sehr stark reducirt. Für die Isolirung derselben wurde das basische Bleisalz benutzt. Versetzt man nach beendeter Reduction die mit Essigsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit mit neutralem Bleiacetat, so wird die Schwefelsäure und die regenerirte Zuckersäure fast vollkommen gefällt und aus dem Filtrate wird dann durch basisch essigsaures Blei das Salz der neuen Säure als voluminöse weisse Masse niedergeschlagen. Das letztere wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Ueberschuss an Schwefelsäure mit Baryt genau ausgefällt. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen im Vacuum die neue Säure als farblosen Syrup, welcher alkalische Kupferlösung ausserordentlich stark reducirte. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, das Product zu krystallisiren. Dasselbe zeigt grosse Aehnlichkeit mit der Glucuronsäure; ob es damit identisch oder isomer ist, wird Hr. Piloty zu entscheiden suchen.

2. Schleimsäure. Die freie Säure wird in der Kälte von Natriumamalgam nicht angegriffen. Behandelt man dagegen die kalte Lösung des neutralen Aethylesters in der 40 fachen Menge Wasser mit Natriumamalgam in der früher beschriebenen Weise, so entsteht ebenfalls eine Aldehydsäure, welche gerade so wie beim vorhergehenden Versuch isolirt werden kann. Dieselbe bildet einen schwach gelben Syrup, reducirt alkalische Kupferlösung sehr stark und liefert bei der Oxydation nach den Versuchen des Hrn. Marx wieder Schleimsäure.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 361.

Die leichte Reducirbarkeit der zuvor besprochenen Oxysäuren scheint mir auch in physiologischer Beziehung einiges Interesse zu bieten. Es liegt auf der Hand, dass eine derartige Verwandlung von Säuren in die zugehörigen Aldehyde auch im Pflanzenkörper stattfinden kann und man wird dadurch erinnert an die frühere, namentlich von Liebig vertretene Ansicht, dass in der Pflanze die Säuren zur Bereitung von Zucker oder zuckerähnlichen Producten benutzt werden.

Auch bei dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. J. Hirschberger unterstützt worden, wofür ich demselben herzlichen Dank sage.

---

138. Alex. Classen: Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuths.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

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

Veranlassung, das Atomgewicht des Wismuths neu zu bestimmen, gaben Untersuchungen über den elektrischen Widerstand dieses Metalles, welche Hr. Dr. van Aubel im hiesigen physikalischen Laboratorium des Hrn. Wüllner ausgeführt hat. Da die Ergebnisse von Interesse für den Chemiker sind, und dieselben gleichzeitig die Ungenauigkeit der bisher angenommenen Atomzahl bestätigen, so gestatte ich mir, auf den Gegenstand kurz einzugehen.

Die physikalischen Eigenschaften des Wismuths waren bereits Gegenstand einer Anzahl von Arbeiten, deren Resultate indess sehr von einander abweichen. Es ergiebt sich dies aus den beiden nachfolgenden Tafeln, welche die Werthe für das spec. Gewicht und für die specifische Wärme enthalten.

Specifisches Gewicht	Beobachter
9.67	Muschenbrock
9.822	Brisson
9.80	Leonhard
9.8827	Thenard
9.8827	Berzelius
9.831	Herapath
9.6542	Karsten
9.799 (rein?)	Marchand und Scheerer
9.823	Holzmann

Specifisches Gewicht		Beobachter
9.718		Schröder
9.82		Roberts und Wrightson
10.039		Dieselben
10.055		
9.709		Quincke
9.804		Vincentini
9.8542		van Aubel (Wismuth, Monheim)
9.7984		» » Trommsdorff)
9.7819		» » » II)
9.8684		» » (abs. rein)
9.8088		» » (Schering)
Specifische Wärme		
0.0288		Dulong und Petit
0.027		Neumann
0.039		Potter
0.0308		Regnault
0.03732	5—10°	Derselbe
0.03788	10—15°	
0.03639	15—20°	
0.0305		Kopp

Die Physiker haben sich in gleicher Weise mit den magnetischen und elektrischen Eigenschaften des Wismuths beschäftigt, ohne dieselben Resultate erhalten zu haben. Hr. van Aubel untersuchte nun den Einfluss der Temperatur auf den elektrischen Widerstand von Wismuthstäbchen, und benutzte zur Herstellung der letzteren metallisches Wismuth, welches von verschiedenen chemischen Fabriken (Schering, Trommsdorff u. A.) als chemisch rein bezogen worden war.

Die Stäbchen wurden auf zweierlei Art dargestellt: 1. durch Schmelzen des Metalles und sehr langsames Erkaltenlassen, und 2. durch Schmelzen des Metalles und darauf folgendes sehr rasches Abkühlen (Härten, Abschrecken) desselben. Da die für die einzelnen Metallsorten sich ergebenden Werthe stark unter sich differirten, so wurden dieselben einer chemischen und spectralanalytischen Prüfung [1])

---

[1]) Zur Erzeugung des Wismuthspectrums wurde der mit Hülfe einer grossen Inductionsrolle und eingeschalteten Leydener Flasche erzeugte elektrische Funken zwischen Stäbchen dieses Metalls überspringen gelassen. Hr. van Aubel und ich überzeugten uns, dass dieses Verfahren weit genauer ist, als jenes, welches die elektrische Entladung zwischen Platinelektroden in einem die Metalllösung enthaltenden Reagircylinder vorschreibt. Handelt es sich um Nachweisung geringer Mengen von Blei (wie beispielsweise in gereinigtem Wismuth), so ersetzt man die Wismuthstäbchen durch solche aus Blei, so dass ein schönes Spectrum dieses Metalls entsteht, und stellt den Durchkreuzungs-

unterworfen, welche zahlreiche Verunreinigungen (Kupfer, Eisen u.s.w.[1]) und hauptsächlich aber Blei in wechselnden Mengen ergab.

Zur Darstellung von reinem Wismuth, aus dem sogenannten Wismuth purissimum des Handels, versuchte ich nun folgende Wege:

Erste Methode.

Ungefähr 250 g des Metalles wurden in Salpetersäure gelöst, eingedampft, die Lösung des Rückstandes in concentrirter Salzsäure erhitzt und wiederholt mit dieser Säure eingedampft, bis alle Salpetersäure entfernt war.

Der Rückstand von Wismuthchlorid wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, und unter Umrühren Alkohol zugegeben; ein grosser Theil des Bleies scheidet sich hierbei als Chlorid aus, welches durch Abfiltriren der Lösung entfernt wurde. Die Wismuthlösung wurde in 10 Bechergläser von je 4 L Inhalt vertheilt und das Wismuth, durch Hinzufügen von Wasser, als Oxychlorid abgeschieden. Die Niederschläge wurden durch Decantation mit Wasser so lange ausgewaschen, bis Salzsäure nicht mehr nachweisbar war, dann wiederum in Salzsäure gelöst und mit Wasser ausgeschieden[2]). Dieses Verfahren wurde zwölfmal wiederholt! Das zuletzt gewonnene, ausgewaschene Wismuthoxychlorid wurde in Salzsäure gelöst, und die mit Wasser verdünnte Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Nach dem Auswaschen durch Decantation (bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks) wurde wiederum in Salzsäure gelöst, und die Fällung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat wiederholt. Diese Manipulation geschah dreimal! Endlich löste man die einzelnen Niederschläge in Salzsäure, und stellte durch Hinzufügen von Wasser nochmals Wismuthoxychlorid her, welches nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Schmelzen mit 98 pCt. Cyankalium im Porzellantiegel, zu Wismuth reducirt wurde. Das erhaltene Metall wurde wiederholt mit Cyankalium umgeschmolzen. Um Oxydation des geschmolzenen Metalls zu verhüten, wurde die Schmelze mit dem Wismuth in eine Form gegossen, und der Metallregulus erst nach voll-

---

punkt des im Spectrometer befindlichen Fadenkreuzes auf die am deutlichsten sichtbare Linie des Bleispectrums ein. Hierauf bringt man an Stelle der Bleistäbchen die Wismuthstäbchen und beobachtet, ob die markirte Linie bleibt oder verschwindet. Nur auf diese Weise lassen sich Mengen von Blei auffinden, welche sich der Nachweisung durch die chemische Analyse entziehen.

[1]) Arsen und Antimon konnten in keiner Metallsorte nachgewiesen werden.

[2]) Für die quantitative chemische Analyse ist die Bemerkung von Interesse, dass die Fällung des Wismuths als Oxychlorid keine ganz vollständige ist.

ständigem Erkalten von dem Cyankalium befreit. Schliesslich wurden die Metallkugeln mit Wasser abgewaschen, und auf der Drehscheibe glatt polirt. In glatt polirtem Zustande behält das Wismuth in verschlossenen Flaschen monatelang seine glänzende Oberfläche.

Zweite Methode.

Das Product, welches bei dieser Methode zur Anwendung kam, war das Wismuthsubnitrat purissum aus der Marquardt'schen Fabrik in Bonn, welches Präparat Marignac aus derselben Bezugsquelle seiner Zeit bezog, und für die Atomgewichtsbestimmung des Wismuths benutzte. Zur Reinigung des Salzes wurde ähnlich wie vorhin verfahren. 1 kg wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung in 22 Gefässen von circa 4 L Inhalt vertheilt, und auf Zusatz von Wasser basisches Wismuthoxychlorid ausgeschieden. Auswaschen, Lösen und wiederholte Fällung geschah wie oben, desgleichen die Fällung der salzsauren Lösung von Wismuthoxychlorid mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Endlich wurde wiederum in Salzsäure gelöst, und das mit Wasser ausgeschiedene Wismuthoxychlorid durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt.

Wenn man die Vorsichtsmaassregeln in Betracht zieht, welche zur Reindarstellung von Wismuth nach den beiden Verfahren eingehalten wurden, so durfte die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass die letzten Spuren von fremden Beimischungen entfernt waren. Die sorgfältige spectralanalytische Prüfung des gewonnenen Metalls ergab indess, dass nach beiden Methoden ein bleihaltiges Wismuth erhalten wurde. Die Anwesenheit von Blei erwies sich auch bei der Elektrolyse der salpetersauren Lösung sämmtlicher Wismuthsorten.

Marignac versuchte die Reinigung des basischen Wismuthnitrats durch fractionirte Fällung der salpetersauren Lösung mit Wasser. Nach diesem Verfahren habe ich wiederholt grössere und kleinere Mengen des genannten Salzes behandelt, und die einzelnen Fractionen untersucht. Sämmtliche Fällungen enthielten Blei, welches sowohl spectralanalytisch als auf elektrolytischem Wege nachgewiesen werden konnte. Ebensowenig gelang es, bleifreies Wismuth nach dem von J. Löwe [1]) zur Darstellung von reinem Wismuth angegebenen Verfahren zu erhalten.

Dritte, elektrolytische Methode.

Wie oben bereits erwähnt wurde, gelang die Nachweisung von Blei in dem gereinigten Wismuth auch auf elektrolytischem Wege. Unterwirft man die Lösung von reinem Wismuth in Salpetersäure der Elektrolyse, so erhält man neben Wismuthmetall auf der negativen

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie 1883.

Elektrode, zu Anfang der Zersetzung einen Suboxydbeschlag auf der positiven Elektrode [1]), welcher gegen Schluss der Zersetzung wiederum verschwindet. Enthält das Wismuth Blei, so scheidet sich nach und nach die ganze Menge desselben als Superoxyd mit Wismuthsuperoxyd auf der positiven Elektrode aus. Auf der negativen Elektrode erfolgt keine Ausscheidung von Bleimetall, unter der Voraussetzung, dass stets eine genügende Menge von freier Salpetersäure vorhanden ist, und schwache Ströme angewendet werden.

Zur Darstellung von reinem Wismuth wurden nun circa 200 g des nach der ersten oder zweiten Methode gereinigten Metalls verschiedenen Ursprungs in reiner Salpetersäure gelöst und die erkaltete Lösung in ein Becherglas von geeigneten Dimensionen übergeführt. Als positive Elektrode diente eine Platinschale, welche auf dem Boden des Glases mit Hülfe einer positiven Elektrode von gewöhnlicher Form [2]) festgehalten, und mit dem positiven Pol verbunden wurde. Zur Aufnahme des Wismuthmetalls erwies sich eine kegelförmige Elektrode [3]) als besonders geeignet, die mit dem negativen Pol in Verbindung stand. Zur Darstellung von dichtem, krystallinischen Wismuth kann man weder den Strom von galvanischen Batterien noch Maschinenstrom verwenden; als Stromquelle diente ausschliesslich der Strom von 2 Accumulatoren, System Farbaky und Scheneck, welche ich früher [4]) beschrieb und welche im hiesigen Laboratorium seit etwa 2 Jahren tagtäglich in Gebrauch sind. Durch Einschaltung eines Widerstandes [5]) wurde der Strom der Accumulatoren derart regulirt, dass die Ausscheidung von Wismuth vollständig krystallinisch, metallisch glänzend auf dem Platinkegel sich vollzog, und die Flüssigkeit sich nicht erhitzte. Das wismuthhaltige Bleisuperoxyd lagert sich hierbei fest an die Wandungen der Platinschale an, sodass die negative Elektrode entfernt werden kann, ohne dass die Flüssigkeit durch Superoxyd verunreinigt wird. In gedachter Art gelingt es, jedesmal etwa 20 g Wismuthmetall zu erhalten. Als sprödes Metall lässt sich dasselbe durch Hin- und Herbiegen des Platinconus leicht von letzterem entfernen. Das Wismuth wurde mit Alkohol wiederholt ausgewaschen, und durch Schmelzen mit Cyankalium (siehe oben bei der ersten Methode) zu einem Regulus vereinigt, welcher auf der Drehscheibe polirt wurde.

---

[1]) Die Abscheidung von Metall ist sowohl von der Menge der Salpetersäure, als von der Stromstärke abhängig, sodass das Suboxyd auch ohne gleichzeitige Metallausscheidung entstehen kann.

[2]) Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl., S. 46.

[3]) ibid. S. 48.

[4]) Diese Berichte XX.

[5]) Quantitative Analyse durch Elektrolyse, S. 38.

Nach diesem Verfahren sind circa 3 kg reines Wismuthmetall dargestellt worden. Die in Gemeinschaft mit den HHrn. Wüllner und van Aubel sorgfältig ausgeführte spectralanalytische Untersuchung des gewonnenen Metalls erwies die vollständige Reinheit desselben.

Aus den vorstehend mitgetheilten Untersuchungen kann man wohl den Schluss ziehen, dass es unmöglich ist, auf irgend eine Weise durch Fällung, reines Wismuth darzustellen, und dass nur das elektrolytisch bereitete Metall als chemisch rein angesehen werden kann.

Betrachten wir nun die Resultate, welche von Hrn. van Aubel bei der Untersuchung des elektrischen Leitungswiderstandes von reinem und unreinem Wismuth, und durch den Einfluss der Temperatur auf denselben erhalten wurden.

Zur Abkürzung bezeichnet R_0 den specifischen Leitungswiderstand in C. G. S. Einheiten bei der Temperatur von 0^0 und K den Coëfficienten für die Aenderung des elektrischen Widerstandes zwischen 0 und 100^0, das ist die Grösse K in der Gleichung $R_t = R_0 (1 + K . t)$.

Die folgende Tabelle, welche der Arbeit des Hrn. van Aubel [1]) entnommen wurde, bestätigt seine hauptsächlichsten Schlussfolgerungen:

Wismuth	Langsam erkaltet		Gehärtet	
	R_0	K	R_0	K
Trommsdorff	$10^3 \times 190.90$	0.00325	$10^3 \times 139.86$	+ 0.00199
Classen I (aus Oxychlorid (1. Methode))	—	+ 0.00076	$10^3 \times 246.91$	— 0.000603
» II (aus Oxychlorid (1. Methode))	$10^3 \times 124.69$	+ 0.00299	$10^3 \times 166.66$	+ 0.00106
» III (aus Oxychlorid (1. Methode))	$10^3 \times 156.74$	+ 0.00132	$10^3 \times 204.50$	+ 0.00009
» (aus Nitrat 2. Methode)	$10^3 \times 170.07$	+ 0.00126	$10^3 \times 207.47$	— 0.00004
» (durch Elektrolyse)	$10^3 \times 107.99$	+ 0.00429	$10^3 \times 108.69$	+ 0.00422

Die Stäbchen aus reinem Wismuthmetall ergeben, unter ähnlichen Bedingungen rasch oder langsam abgekühlt, für R_0 und K nahe liegende Werthe. Das Verhalten bei der Härtung (Abschreckung) und bei der langsamen Abkühlung bleibt also bei den verschiedenen Proben dasselbe. Das Härten ändert stark die elektrischen Eigenschaften des unreinen Wismuths; hingegen ist dasselbe ohne Einfluss auf das reine Metall, in dem Sinne, dass der elektrische Widerstand bei 0^0 und der Einfluss der Temperatur und des Magne-

[1]) Annales de Chimie et de Physique, 6. Serie XVIII.

tismus auf denselben nahezu gleich sind, ob das reine Metall langsam oder rasch abgekühlt wurde.

Der elektrische Widerstand des durch Elektrolyse bereiteten reinen Wismuths nimmt stets mit der Temperatur zu. Der Coëfficient K bleibt bei verschiedenen Temperaturen innerhalb 0° und 100° derselbe, was bei unreinem Wismuth nicht der Fall ist.

Die Vergleichung der für reines und unreines Wismuth erhaltenen Resultate ergiebt, dass Beimengungen von Blei den Werth K erniedrigen und den für R_0 erhöhen.

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes und seiner Aenderung mit der Temperatur dürfte demnach die sicherste Methode sein, um die absolute Reinheit des Wismuths zu prüfen.

F. Kohlrausch und Fousserau [1]) haben bekanntlich ebenfalls gefunden, dass die Bestimmung des elektrischen Widerstandes des Wassers das beste Mittel bildet, sich von dessen Reinheit zu überzeugen.

Die eingangs erwähnten Abweichungen zwischen den specifischen Gewichten und specifischen Wärmen, sowie diejenigen, welche aus der nachstehenden Tabelle [2]) ersichtlich sind, erklären sich leicht durch den Umstand, dass die Physiker und Chemiker bisher kein reines Wismuth in Händen gehabt haben.

Wismuth	Beobachter	R_0	K
—	Lenz	$10^3 \times 82.36$	—
—	Matthiessen	$10^3 \times 131.50$	—
—	»	$10^3 \times 125.70$	+ 0.00418
—	F. Weber	$10^3 \times 119.33$	—
—	L. Lorenz	$10^3 \times 107.64$	+ 0.00475
Langsam erkaltet	Leduc	—	+ 0.00455
Wismuthstreifen	»	—	− 0.00127
Desgl.	v. Ettinghausen u. Ernst	$10^3 \times 208.33$	− 0.0012
—	C. L. Weber	—	− 0.0006
—	Lenard und Howard	—	+ 0.0052
Langsam erkaltet	E. van Aubel	$10^3 \times 107.99$	+ 0.00429
Gehärtet (abgeschreckt)	»	$10^3 \times 108.69$	+ 0.00423

[1]) Résistance électr. des Substances isolantes. Ann. Chim. et Physique, 6. Serie, Tome V.

[2]) In dieser Tabelle bedeuten R_0 und K dasselbe wie oben. Ich verzichte darauf, die Werthe wiederzugeben, welche Hr. van Aubel für sogenanntes Wismuth puriss. verschiedener Bezugsquellen erhalten hat; dieselben zeigen noch viel bedeutendere Abweichungen wie die obigen.

Hr. van Aubel hat auf mein Ersuchen noch die specifische Wärme des elektrolytisch bereiteten, reinen Wismuths bestimmt. Er wandte für diese Bestimmung die Methode von Kopp[1]) an. Das Mittel von zehn mit grosser Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen ergab für die specifische Wärme des Wismuths zwischen 61.6 und und 21.7° C., die Zahl 0.0318. Hr. van Aubel hat in gleicher Weise die specifische Wärme von unreinem Wismuth gemessen, die erhaltenen Unterschiede sind indess nicht hinlänglich gross, um sich der specifischen Wärme als Mittel zur Erkennung der Reinheit des Wismuths bedienen zu können, zumal wenn man erwägt, dass die specifische Wärme ohnehin sehr gering ist. Hingegen ist der elektrische Widerstand des Wismuths im Verhältniss zu jenen anderen Metallen sehr gross.

Ich bestimmte noch das specifische Gewicht von reinem (durch Elektrolyse erhaltenen, geschmolzenen und unter einer Decke von Cyankalium erkalteten) Wismuth und fand als Durchschnitt aus vier übereinstimmenden Versuchen 9.7474; das specifische Gewicht von reinem, geschmolzenen Wismuthoxyd ermittelte ich zu 9.0444. Reines, langsam erkaltetes Wismuth schmilzt bei 264° C. Wie sehr die Verunreinigungen den Schmelzpunkt des Wismuths beeinflussen, mögen folgende, durch Hrn. van Aubel gefundene Zahlen darthun.

	Schmelzpunkt.
Wismuth purissimum von Trommsdorff	271.8° C.
Desgl. aus derselben Bezugsquelle	273° »
Wismuth Trommsdorff, absolut rein	265—266° C.
Wismuth Schering purissimum	269—270° »

Wenn man die älteren Versuche von John Davy u. A. unberücksichtigt lässt, so kommen zunächst die Versuche von Lagerhjelm, das Atomgewicht des Wismuths zu bestimmen, in Betracht. Derselbe führte Wismuth in Oxyd, in Sulfid und in Sulfat über, und erhielt hierbei die verschiedensten Werthe. Die Ueberführung von Metall in Oxyd lieferte: $Bi_2 : O_3 = 100 : 11.382$ und $100 : 11.275$ (89.867 pCt. Bi und 10.133 pCt. O). Berzelius und Lagerhjelm nahmen den letzteren Versuch als richtig an, und berechneten hieraus das Atomgewicht zu 213. Dieser Zahl kann eine Bedeutung nicht beigelegt werden, weil Lagerhjelm weder gereinigtes Metall, noch reine Säure zu seinen Versuchen benutzt hat. R. Schneider[2]) befolgte im Jahre 1851 denselben Weg wie Lagerhjelm und führte metallisches Wismuth in Oxyd über. Die Lösung von käuflichem Wismuth in Salpetersäure wurde mit Wasser gefällt, das basische

---

[1]) Wüllner, Lehrbuch der Physik.

[2]) Poggendorff's Ann. Phys. und Chemie 82, 303.

Wismuthnitrat filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit rohem, verkohlten Weinstein im hessischen Tiegel reducirt. Um das Metall von Kohle zu befreien, wurde dasselbe zuerst mit Salpeter und dann ohne Flussmittel geschmolzen, und auf eine Porzellanplatte ausgegossen. Abgewogene Mengen wurden in einem besonders construirten Apparat mit Salpetersäure [1]) oxydirt, und schliesslich das Nitrat in Oxyd übergeführt. Schneider erhielt hierbei folgende Werthe:

Angewendet: Wismuth	Erhalten: Bi_2O_3	Wismuth pCt.	Sauerstoff pCt.	Atomgewicht (O = 16)	
7.7975	8.6975	89.652	10.348	207.93	
10.1785	11.3495	89.682	10.318	208.60	Max.
12.4040	13.8370	89.644	10.356	207.75	
5.6420	6.2945	89.634	10.366	207.53	Min.

Da Schneider vermuthete, dass das durch Weinstein reducirte Wismuth Kalium und Kohle enthalten könne, so reducirte derselbe das erhaltene Wismuthoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas, und verwandte das erhaltene Metall zu weiteren Versuchen, mit nachfolgenden Resultaten:

Angewendet: Wismuth	Erhalten: Bi_2O_3	Wismuth pCt.	Sauerstoff pCt.	Atomgewicht (O = 16)	
4.3295	4.829	89.656	10.344	208.01	
6.2515	6.972	89.666	10.334	208.24	Max.
3.176	3.5425	89.655	10.345	207.99	
5.190	5.789	89.653	10.347	207.95	Min.

54.9690 g Wismuth lieferten 61.3110 g Wismuthoxyd (letzteres besteht aus: 89.656 pCt. Wismuth und 10.344 pCt. Sauerstoff). Als Atomgewicht berechnet sich hieraus die Zahl 208.018.

Schneider findet 0.213 pCt. Sauerstoff mehr im Wismuthoxyd wie Lagerhjelm und schliesst hieraus, dass letzterer wahrscheinlich bei der Oxydation des Wismuths Verlust erlitten habe. Wie sich aus meinen unten verzeichneten Versuchen ergiebt, enthält das reine Wismuthoxyd mehr Sauerstoff wie Lagerhjelm angegeben, indess weniger, als Schneider ermittelt hat. Der Grund der Differenz ist, wie schon erwähnt, in der Anwendung von unreinem Metall zu suchen. Das von Schneider befolgte Reinigungsverfahren genügte keineswegs, das Wismuth von den übrigen Metallen zu befreien.

Dumas [2]) analysirte das Wismuthchlorid und berechnete aus der verbrauchten Silbermenge das Atomgewicht des Wismuths zu 210. Da die Dumas'sche Zahl heute noch vielfach der Schneider'schen

---

[1]) Ueber die Reindarstellung von Salpetersäure fehlen bezügliche Angaben.
[2]) Annales de Chimie et Physique 1859 (Bd. 55, S. 176).

Zahl vorgezogen und in vielen Lehrbüchern [1]) angeführt wird, so ist es wohl gerechtfertigt, die Dumas'schen Versuche hier folgen zu lassen.

				Atomgewicht:
1)	3.506 g Chlorwismuth	erforderten	3.545 g Silber.	213.93
2)	1.149 »	»	1.168 » »	212.2
3)	1.5965 »	»	1.629 » »	211.0
4)	2.1767 »	»	2.225 » »	210.47
5)	3.0810 »	»	3.144 » »	211.0
6)	2.4158 »	»	2.470 » »	210.39
7)	1.7107 »	»	1.752 » »	209.88
8)	3.5230 »	»	3.6055 » »	210.08
9)	5.2410 »	»	5.361 » »	210.27

Dumas acceptirt von diesen neun Versuchen nur die beiden letzten, und nimmt die Zahl 210.0 als richtig an! Abgesehen hiervon, ist der von Dumas zur Ermittelung des Atomgewichtes eingeschlagene Weg ein verfehlter, da das Chlorwismuth stark hygroskopisch und vor allem kaum frei von Oxychlorid zu erhalten ist.

Im Jahre 1883 führte Marignac [2]) mehrere Versuche aus, das Atomgewicht des Wismuths festzustellen. Er führte Wismuthoxyd in Metall und in Sulfat über. Da Marignac die nach der ersteren Methode erhaltene Zahl (Mittel: 208.6, Sauerstoff = 16) nicht für genau hält, so verzichte ich auf Wiedergabe der Einzelheiten der Ausführungen. Behufs Reindarstellung von Wismuthoxyd benutzte Marignac den bereits oben angedeuteten Weg der fractionirten Fällung von basischem Wismuthnitrat, welcher nach seiner Annahme reines Oxyd lieferte. Wie indess die eingangs mitgetheilten Versuche ergeben haben, ist es zweiffellos unmöglich, durch Fällung eine Trennung des Wismuths von den anderen Metallen (insbesondere von Blei, welches in allen, als purissimum bezeichneten, besonders sorgfältig dargestellten Metallsorten und Präparaten enthalten war), zu erzielen.

Durch Ueberführung von Wismuthoxyd in Sulfat erhielt Marignac folgende Werthe:

---

[1]) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, bearbeitet von A. Michaelis, Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie, Gorup-Besanez, desgl., bearbeitet von Rau.

[2]) Archives des Sciences Physique et Naturelles 1883, S. 10.

Wismuthoxyd	Wismuthsulfat	pCt. Sulfat	Atomgewicht (S = 32.06)
2.6503	4.0218	151.749	208.06
2.8025	4.2585	151.775	207.94
2.710	4.112	151.734	208.13
2.813	4.267	151.688	208.33
2.8750	4.3625	151.739	208.11
2.7942	4.2383	151.682	208.36
		Mittel 151.728	208.16

Marignac löste Wismuthoxyd in Salpetersäure und verdampfte zur Trockne. Zur Entfernung der freien Schwefelsäure wurde der Rückstand mässig erhitzt, bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr sichtbar waren. Bei Wiederholung der Marignac'schen Versuche gelang es mir nicht, die Temperatur sicher zu treffen, bei welcher nur freie Schwefelsäure entwich und keine Zersetzung des Sulfats stattfand. Die erhaltenen Zahlen schwankten zwischen 207.62 und 210.96 (O = 16), infolgedessen ich von dieser Methode gänzlich Abstand nahm. Später erschien eine Arbeit von G. H. Bailey im Journ. of the chem. society [1]), welche sich u. A. auch gegen die Marignac'schen Versuche wendet, und in welcher ich meine Erfahrungen bestätigt fand. Nach Bailey liegen die Temperaturen, bei welchen das Gewicht des Wismuthsulfats constant ist, und bei welchen dasselbe Zersetzung erleidet, nahe bei einander, nämlich zwischen 405° und 418° C. Bailey bestimmte die Schwefelsäure in normalem Wismuthsulfat, und berechnete aus zwei Versuchen das Atomgewicht zu 208.33 und 208.43. Die Ueberführung von Sulfat in Oxyd ergab nur 204.44.

Endlich hat Löwe mit dem nach seiner Methode bereiteten sogen. reinen Wismuth (s. oben) einige Oxydationsversuche angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten:

Wismuth	Wismuthoxyd	pCt. Sauerstoff
11.309	12.616	10.360
12.2776	13.694	10.344

23.5866 g Bi = 26.310 g Bi_2O_3.

Hieraus berechnet sich die Atomzahl 207.36.

Als sichersten Weg zur Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuths glaube ich den der Ueberführung von metallischem Wismuth in Oxyd bezeichnen zu müssen. Marignac führte u. A. auch die Reduction von Wismuthoxyd in Metall durch Wasserstoffgas aus,

[1]) Bestimmung des Atomgewichtes vermittelst des normalen schwefelsauren Salzes.

atiess indess hierbei auf Schwierigkeiten. Zur Ueberführung in Metall versuchte ich einen Weg, welcher bislang noch nicht eingeschlagen wurde: die Reduction von geschmolzenem Oxyd (in tafelartigen Stücken) mittelst Maschinenstrom von circa 100 Ampères. Das Oxyd befand sich am Boden eines Gefässes, welches mit stark verdünntem Alkohol oder Aldehyd theilweise gefüllt war. Nach längerer Einwirkung des Stromes (zur Neutralisation der entstehenden Essigsäure wurde Natriumcarbonat hinzugefügt) konnte die Umwandlung des Oxyds äusserlich beobachtet werden. Nach Beendigung besass die ganze Masse deutlich metallischen Charakter und Struktur. Das in gedachter Art reducirte Metall hielt hartnäckig Aldehyd zurück, welcher nicht entfernt werden konnte, ohne das Metall zu oxydiren.

Die Synthese des Wismuthsulfids ist bereits von Lagerhjelm versucht worden. Nach den von mir gemachten Erfahrungen gelingt es weder Wismuthmetall noch Wismuthoxyd vollständig in Schwefelwismuth überzuführen, sodass dieser Weg zur Bestimmung des Atomgewichtes ungeeignet ist.

Versuche, das von Hrn. A. Michaelis dargestellte Wismuthtriphenyl zur Ermittelung des Atomgewichtes zu benutzen, scheiterten daran, dass die Verbindung nicht bleifrei erhalten werden konnte. Ich benutzte theils das Präparat, welches Hr. Michaelis mir freundlichst überliess, theils solches, welches nach den modificirten Angaben der HHrn. Michaelis und Marquardt [1]) durch meinen Assistenten, Hrn. Dr. Messinger, sorgfältig dargestellt worden war. Einige bezügliche Versuche mitzutheilen, dürfte deshalb von Interesse sein, weil auch die Resultate deutlich den Einfluss des Bleigehaltes erkennen lassen.

Zur Ueberführung der Verbindung in Wismuthoxyd wurde dieselbe in Eisessig gelöst und eingedampft, wodurch Zersetzung eintrat. Wiederholt man diese Behandlung mit Eisessig einige Male, so lässt sich, ohne Abscheidung von Kohle zu befürchten, der Rückstand in Salpetersäure lösen, und das Wismuthnitrat wie gewöhnlich in Oxyd überführen, welches gewogen wird.

2.4907 g $(C_6H_5)_3Bi$ lieferten 1.3150 g Wismuthoxyd [2]); hieraus berechnet sich das Atomgewicht 206.96.

6.3697 g $(C_6H_5)_3Bi$ = 3.3616 g Bi_2O_3 [3]). Atomgewicht 206.76.

Auch das von Hrn. Michaelis [4]) dargestellte Triphenylwismuthdibromid wurde in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **251**, 324.

[2]) 47.38 pCt. Bi. Die Formel verlangt (Bi = 207.5) 47.37 pCt. (Bi = 208.8 47.53 pCt. Bi).

[3]) 47.315 pCt. Bi.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **251**, 329.

Die Verbindung wurde nach den Angaben der HHrn. Michaelis und Marquardt durch Hrn. Dr. Messinger aus reinem Triphenyl wiederholt dargestellt und analysirt [1]). Abgesehen davon, dass das Blei auch in diese Verbindung (wenn auch in geringerer Menge) übergeht, erschien mir dieselbe zur Atomgewichtsbestimmung kaum geeignet, da die auf verschiedene Weise versuchte Ueberführung in Wismuthoxyd nie vollständig gelang. Die gefundenen Mengen von Oxyd lieferten nicht einmal annähernde Werte. Von einer Darstellung genannter Verbindungen aus elektrolytisch erhaltenem, reinem Metall musste, des Aufwandes grosser Mengen von Metall und geringer Ausbeute wegen, Abstand genommen werden.

Die ersten Oxydationsversuche von Wismuth führte ich in dem von Schneider [2]) angegebenen Apparate aus, wendete indess statt der Glasgefässe solche aus Platin an. Ich überzeugte mich bald, dass dieselbe Sicherheit und Genauigkeit sich auch in einfacherer Weise erreichen liess, und verfuhr wie folgt. Die Platinschale, welche zur Aufnahme des Wismuths [3]) diente, und einen Durchmesser von 90 mm besass, wurde in eine grössere Platinschale von 120 mm Durchmesser gestellt, und mit einer Platinschale von 92 mm Durchmesser bedeckt. Ueber beide Schalen wurde eine 105 mm breite und 60 mm tiefe Platinschale gestülpt, so dass letztere den Boden der grössten Schale (120 mm Durchmesser) berührte. Schneider wurde zur Construction eines complicirten Apparates deshalb veranlasst, weil er eine concentrirtere Salpetersäure zur Lösung des Wismuths anwendete, und Verlust von Metalllösung durch die entweichenden Dämpfe von Untersalpetersäure befürchtete. Verdünnt man indess die Säure mit einer genügenden Menge von reinem Wasser [4]), so wirkt dieselbe bei ge-

---

[1]) 0.2982 g $(C_6H_5)_3BiBr_2$ lieferten 0.1870 g AgBr = 26.68 pCt. Die Formel verlangt 26.73 pCt.

[2]) loc. cit.

[3]) Zu den Versuchen diente ausschliesslich das durch Elektrolyse bereitete Metall, welches, wie oben angegeben, dargestellt und auf Reinheit (durch Spectralanalyse und Untersuchung des elektrischen Widerstandes) geprüft worden war.

[4]) Dasselbe wurde zu meinen Versuchen aus einer Platinretorte wiederholt sorgfältig destillirt (die Destillation selbst wurde in einem geschlossenen Glaskasten vorgenommen), das Destillat in eine Platinflasche aufgefangen und verschlossen unter einer Exsiccatorglocke aufbewahrt.

Zur Reindarstellung von Salpetersäure wurde dieselbe zuerst in einer Retorte aus böhmischem Glase gekocht und alsdann destillirt. Das Destillat wurde mit Wasser (ca. $^1/_3$ Vol.) verdünnt und nun wiederholt aus einer Platinretorte destillirt. Die übergehende Säure sammelte ich in eine Platinflasche,

wöhnlicher Temperatur auf das Wismuth, in grösseren Stücken angewendet, nicht ein, und vollzieht die Auflösung sich erst nach stundenlangem Erwärmen im Dampfbade. Eine stürmische Einwirkung der Salpetersäure ist selbst beim Erwärmen ausgeschlossen, so dass ein Verlust an Nitrat nicht stattfinden kann. Nach erfolgter Lösung wurden sämmtliche Platinschalen mit salpetersäurehaltigem Wasser gereinigt und die Flüssigkeit der Wismuthlösung hinzugefügt. Das Abdampfen der Lösung geschah möglichst bei Luftabschluss. Zur Entfernung der letzten Mengen Salpetersäure wurde die mit einem Platindeckel versehene Schale in ein innen emaillirtes Luftbad gestellt, welches auf 90—100° erwärmt war. Nach 24—48 stündigem Stehen, (je nach der Menge des Rückstandes) wurde die Temperatur nach und nach bis auf etwa 250° C. erhöht. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das Wismuthnitrat langsam, unter Abgabe von Untersalpetersäure; die gänzliche Zersetzung lässt sich nun durch vorsichtiges stärkeres Erhitzen bewirken, ohne Verlust befürchten zu müssen.

Schliesslich wurde bis zum beginnenden Schmelzen des Wismuthoxyds erhitzt.

Der Rückstand hatte nach wiederholtem Glühen stets dasselbe Gewicht.

---

welche bis zum Gebrauch verschlossen unter eine Exsiccatorglocke gestellt wurde. Zur Destillation benutzte ich zuerst eine ältere Platinretorte, welche mit Gold gelöthet war, und machte hierbei die Erfahrung, dass bei der Destillation von concentrirterer Säure (1.25 spec. Gew.), in Folge Auftreten von Untersalpetersäure, erhebliche Mengen von Gold gelöst wurden, und in die Salpetersäure übergingen. Nach Abdampfen der Säure und Glühen des Rückstandes blieb das Gold zurück. Die Reinigung der Säure geschah infolgedessen ausschliesslich in einer Retorte ohne Goldlöthung; das mit derselben in Verbindung stehende Kühlrohr hatte ebenfalls nur Platinlöthung.

Dass das Platin stets Eisen enthält, hat Stas bereits constatirt. Derselbe empfiehlt, das Eisen durch Glühen mit Chlorammonium zu entfernen. Diese Procedur ist bei einer grösseren, starkwandigen Platinretorte, sowie bei Platinröhren schwer durchführbar, dieselbe hat auch den Uebelstand, dass das Platin sehr matt wird und neuerdings polirt werden muss. Derselbe Erfolg lässt sich erzielen, wenn man die Gefässe wochenlang mit concentrirter warmer Salzsäure, welche wiederholt erneuert werden muss, extrahirt.

Es dürfte die Thatsache von Interesse sein, dass auch das natürlich vorkommende krystallisirte Platin Eisen enthält. Hr. Collega Arzruni hatte die Gefälligkeit, mir eine kleine Menge von krystallisirtem Platin (Ural) zu überlassen. Nach Abscheidung des Platins aus salzsaurer Lösung mittelst geeigneten Accumulatorenstroms wurde die Flüssigkeit abgegossen, und das Eisen aus der Lösung des oxalsauren Ammoniumdoppelsalzes als solches auf einer kleinen gewogenen Elektrode niedergeschlagen. 0.2249 g Platin lieferten 0.0265 g metallisches Eisen = 11.78 pCt. Die Lösung des Eisens zeigte sämmtliche charakteristische Reactionen desselben.

Resultate.

Angewendet: Wismuth	Erhalten Wismuthoxyd	Sauerstoff Procent	Atomgewicht Sauerstoff = 16	Atomgewicht Sauerstoff = 15.96
25.0667 g	27.9442 g	10.297	209.0705	208.5479
21.0691 g	23.4875 g	10.2965	209.0880	208.5653
27.2596 g	30.3922 g	10.307	208.8458	208.3236
36.5195 g	40.7131 g	10.300	209.0008	208.4783
27.9214 g	31.1295 g	10.3056	208.8811	208.3589
32.1188 g	35.8103 g	10.308	208.8178	208.2957
30.1000 g	33.5587 g	10.306	208.8646	208.3424
26.4825 g	29.5257 g	10.307	208.8525	208.3304
19.8008 g	22.0758 g	10.305	208.8877	208.3654
246.3384 g Bi	274.6370 g Bi_2O_3	92.732 [1])	1880.3088	1875.6079

Als Durchschnitt ergiebt sich:

208.923 (Sauerstoff = 16) und 208.401 (Sauerstoff = 15.96).

Die Berechnung aus der Summe aller Einzelversuche ergiebt:

208.918 und 208.396.

Wenn man die hohe Zahl des Atomgewichtes des Wismuths in Betracht zieht, so ist die Differenz zwischen Maximum und Minimum (0.16 Einheiten) als sehr klein zu bezeichnen.

Die Correction der gefundenen Werthe auf den leeren Raum [2]) ergiebt, wenn:

As das auf der Waage bestimmte Gewicht des Wismuths,
Bs » » » » » » » Wismuthoxyds,
Aw das auf den leeren Raum reducirte Gewicht des Wismuths,
Bw » » » » » » » Wismuthoxyds
bezeichnet:

$$Aw : Bw = As\left(1 + \frac{\delta}{da}\right) : Bs\left(1 + \frac{\delta}{db}\right).$$

Setzt man für δ = Dichte der Luft = 0.001293,
» » » da = spec. Gewicht von Wismuth = 9.7474,
» » » db = » » » Wismuthoxyd = 9.0444,
so ist:

$$Aw : Bw = As\left(1 + \frac{0.001293}{9.7474}\right) : Bs\left(1 + \frac{0.001293}{9.0444}\right),$$

---

[1]) Durchschnitt 10.304. Das Wismuthoxyd besteht hiernach aus:

Wismuth	89.696 pCt.
Sauerstoff	10.304 »

Zwischen letzterer Zahl und der von Schneider ermittelten besteht eine Differenz von 0.04 pCt.

[2]) K. Seubert, Ann. Chem. Pharm. 207, 33.

demnach:

$$Aw : Bw = As \,.\, 1.000132651 : Bs \,.\, 1.000142961$$

oder

$$Aw = 1.000132651 \,.\, As \qquad Bw = 1.000142961 \,.\, Bs.$$

As			Bs	
25.0667 g	Wismuth	gaben	27.9442 g	Wismuthoxyd
21.0691 g	»	»	23.4875 g	»
27.2596 g	»	»	30.3922 g	»
36.5195 g	»	»	40.7131 g	»
27.9214 g	»	»	31.1295 g	»
32.1188 g	»	»	35.8103 g	»
30.1000 g	»	»	33.5587 g	»
26.4825 g	»	»	59.5257 g	»
19.8008 g	»	»	22.0758 g	»
246.3384 g	Wismuth		274.6370 g	Wismuthoxyd

Resultate.

Atomgewicht des Wismuths:

Für Sauerstoff = 16	Für Sauerstoff = 15.96
209.04974	208.52712
209.06726	208.54460
208.82489	208.30283
208.98019	208.45774
208.86062	208.33847
208.79693	208.27494
208.84337	208.32126
208.83146	208.30939
208.86665	208.34448
1880.12111	1875.42083
Durchschnitt:	Durchschnitt:
208.90235	208.38009

Berechnet aus der Summe aller Einzelversuche:

208.89880	208.37605

Bei der sehr mühevollen und zeitraubenden Darstellung von reinem Wismuth wurde ich durch Hrn. G. Magdeburg eifrigst unterstützt, wofür ich demselben meinen besten Dank ausspreche.

Aachen, im März 1890.

139. P. T. Cleve: Ueber einige Derivate des 1:3-Dichlornaphtalins.

(Eingegangen am 24. März.)

Zwei der Nitronaphtalin-β-sulfonsäuren, welche man durch Nitrirung der Naphtalin-β-sulfonsäure bekommt, oder die δ- und γ-Säuren, geben durch die Phosphorpentachloridreaction bei etwa 61° schmelzende Dichlornaphtaline. Diese beiden Säuren enthalten die Sulfongruppen in β-Stellung und die Nitrogruppen in α-Stellung. Die δ-Säure bildet sich nämlich auch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Nitronaphtalin und die der γ-Säure entsprechende Bromsulfonsäure giebt durch Hydrolyse α-Bromnaphtalin.

Ein bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin habe ich aus homonuclealem Dichlornaphtylamin bekommen, und es muss, wenn es nicht mehr als zwei bei 61° schmelzende Dichlornaphtaline giebt, somit homonucleales $\alpha\beta$-Dichlornaphtalin sein. Nur zwei solcher Verbindungen, die 1:3 und 1:2, sind möglich. Nun habe ich früher gefunden, dass die 1:2-Verbindung bei 34° schmilzt. Also muss das bei 61° schmelzende homonucleale Dichlornaphtalin die 1:3-Verbindung sein.

Dasselbe Dichlornaphtalin bildet sich auch, aber gleichzeitig mit der 1:4-Verbindung, wenn Naphtalintetrachlorid von alkoholischer Kalilösung zersetzt wird. Weil dieses Gemenge, α-Dichlornaphtalin genannt, sich nicht durch Krystallisiren spalten lässt, kann man daraus nicht reines 1:3-Dichlornaphtalin bekommen.

Die bequemste Methode der Darstellung von 1:3-Dichlornaphtalin ist zweifelsohne diejenige aus Dichlornaphtylamin. Das für die folgende Untersuchung nöthige Material habe ich auf diese Weise erhalten. Es wurde durch Destilliren mit Wasserdampf gereinigt. Sein Kochpunkt war 289° (291° corr.) unter einem Druck von 775 mm.

Einwirkung von Chlor.

Eine Lösung des Dichlornaphtalins in Chloroform wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigt und nachher mit Alkohol vermischt. Es entstand dadurch eine Menge von weissen Krystallnadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wurden. Die Verbindung schmolz bei 92° und erwies sich als Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$.

	Gefunden	Berechnet
Cl	46.13	45.93 pCt.

Dieses Trichlornaphtalin ist zweifelsohne die 1:3:4-Verbindung, welche ich früher aus 1:3:4-Dichlornaphtol durch Phosphorpentachlorid bekommen habe.

Einwirkung von Chromsäure.

Zu einer Lösung von 10 g Dichlornaphtalin in Eisessig wurde allmählich und unter Kühlung eine Lösung von 25 g Chromsäureanhydrid zugesetzt. Nach beendigter Reaction wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei gelbe Nadeln ausfielen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, hatte die Verbindung den Schmelzpunkt 115° und wurde als homonucleales Monochlornaphtochinon erkannt.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Chinon sich abgeschieden hatte, wurde mit Schwefelsäure vermischt, die Essigsäure durch Abdampfen verjagt und der Rückstand mit Sodalösung gekocht. Aus der filtrirten und eingeengten Lösung wurde das meiste Glaubersalz durch Krystallisiren entfernt. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure vermischt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde Phtalsäure erhalten.

Das Monochlornaphtochinon, $C_{10}H_5ClO_2$, bildet gelbe, lange Nadeln, die bei 115° schmolzen, und zeigte sich identisch mit dem von mir früher aus 1:3:4-Dichlornaphtol erhaltenen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	18.55	18.40 pCt.

Beim Erhitzen des Chinons mit Anilin und Alkohol wurden glänzende, tiefrothe Nadeln erhalten, welche bei 207° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NHC_6H_5)ClO_2$
Cl	12.04	12.49 pCt.

Chlornaphtochinonoxim, $C_{10}C_5 . Cl . O . NOH$. Das Chinon wurde mit Alkohol und chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die so erhaltene braune Lösung setzte nach dem Erkalten eine dunkel gefärbte Krystallmasse ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die gereinigte Verbindung bildet gelbliche Nadeln, welche bei 200° unter Zersetzung schmolzen. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	6.66	6.75 pCt.
Cl	16.96	17.03 »

Das Natriumsalz des Oxims, $C_{10}H_5ClONONa + 2H_2O$, bildet kleine, gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
Na	8.61	8.67 pCt.
Cl	13.80	13.34 »
H_2O (Verl. bei 115°)	7.15	6.78 » (1 Mol.)

Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Silbernitrat und mit Chlorbaryum braune, gelatinöse Niederschläge.

Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$. Die krystallisirte Säure schmolz bei 189° und das Anhydrid bei 135°.

	Gefunden	Berechnet
C	57.91	57.87 pCt.
H	3.85	3.61 »

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf 1:3-Dichlornaphtalin bildet sich somit Monochlornaphtochinon und chlorfreie Phtalsäure.

Einwirkung von Salpetersäure.

Gewöhnliche, verdünnte Salpetersäure (von 1.2 spec. Gew.) scheint das 1:3-Dichlornaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur nicht anzugreifen. Ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt heftig ein und man erhält, wenn die Menge der Salpetersäure nicht zu gross ist, zwei isomere Dichlordinitronaphtaline. Mit überschüssiger Salpetersäure erhält man als hauptsächliches Product ein Trinitrodichlornaphtalin.

Dinitrodichlornaphtalin I., $C_{10}H_4(NO_2)_2Cl_2$. Das Nitrirungsproduct wird aus Eisessig krystallisirt. Zuerst schiessen feine, fast farblose, radial vereinigte Nadeln an, welche Krystallessigsäure enthalten und bei 150° schmelzen. Die Mutterlauge setzt allmählich weisse Krystallaggregate der folgenden Verbindung ab. Die Verbindung I löst sich leicht in Benzol und setzt sich daraus in kurzen, schwach gelblichen, tafelförmigen Krystallen ab. Die Verbindung löst sich nicht in Natronlauge und wird von Chromsäure, in Eisessig gelöst, nicht angegriffen.

	Gefunden	Berechnet
N	9.90	9.76 pCt.
Cl	24.59	24.68 »

Die aus Eisessig krystallisirte Verbindung enthält 1 Mol. Essigsäure.

Dinitrodichlornaphtalin II., $C_{10}H_4(NO_2)_2Cl_2$, bildet sehr kleine, weisse, in Alkohol schwerlösliche Nadeln, welche bei 158° schmelzen. Es ist in Natronlauge unlöslich und giebt, wie die isomere Verbindung, mit Schwefelsäure und Salpetersäure dasselbe Trinitrodichlornaphtalin.

	Gefunden	Berechnet
N	10.01	9.76 pCt.
Cl	24.61	24.68 »

Trinitrodichlornaphtalin, $C_{10}H_3(NO_2)_3Cl_2$, löst sich leicht in kochendem Eisessig und krystallisirt daraus in blassgelben, compacten Nadeln, welche bei 178° schmelzen. In Alkohol ist es schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
N	12.59	12.66 pCt.
Cl	21.38	21.34 »

Diese Verbindung ist schon von Widman aus dem sogenannten α-Dichlornaphtalin erhalten. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, Anilin und Natronlauge wird eins der beiden Chloratome des Trinitrodichlornaphtalins gegen NH_2, NHC_6H_5 und OH vertauscht.

Derivate des Trinitrodichlornaphtalins.

Amidochlortrinitronaphtalin, $C_{10}H_3(NH_2)Cl(NO_2)_3$. Wird das Trinitrodichlornaphtalin mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade erwärmt, so bildet sich bald ein schwerlösliches, braunes Krystallpulver. Es wurde in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich lange, biegsame, citronengelbe Nadeln aus, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthielten. Die Verbindung schmilzt bei 252° und hat keine basischen Eigenschaften.

	Gefunden	Berechnet
C	38.53	38.41 pCt.
H	1.82	1.60 »
N	18.32	17.92 »
Cl	11.01	11.33 »

Anilidochlortrinitronaphtalin, $C_{10}H_3(NHC_6H_5)Cl(NO_2)_3$.

Das Trinitrodichlornaphtalin löst sich leicht in Anilin; beim Erwärmen und beim Vermischen der Lösung mit Alkohol erhält man sofort einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, welcher in Alkohol und in Eisessig sehr schwer löslich ist. Nach dem Umkrystallisiren bildete die Verbindung rothe Schuppen, die bei 230° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	50.49	49.43 pCt.
H	2.87	2.32 »
N	14.55	14.42 »
Cl	8.68	9.11 »

Trinitro-chlor-naphtol, $C_{10}H_3(NO_2)_3Cl.OH$. Erwärmt man das Trinitrodichlornaphtalin mit Natronlauge und ein wenig Alkohol, so löst es sich leicht und man bekommt nach dem Erkalten der braunen Flüssigkeit einen Brei kleiner Krystalle. Nach dem Absaugen wurde das Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Die von harzähnlichen Substanzen filtrirte und eingeengte Lösung setzte das Natriumsalz in kleinen orangerothen Nadeln ab. Das Natriumsalz wurde mit Salzsäure zersetzt und lieferte harzähnliche Massen, die bald fest wurden. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, aber konnte daraus nicht krystallisirt erhalten werden. In Eisessig löst sie sich auch leicht und krystallisirt daraus in blassgelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallessigsäure enthalten. Die Verbindung schmilzt bei 156° unter Zersetzung.

	Gefunden	Berechnet
C	39.09	38.28 pCt.
H	1.63	1.28 »
N	13.71	13.40 »
Cl	11.00	11.29 »

Das Trinitrochlornaphtol ist eine starke Säure und giebt mit Basen lösliche, krystallisirende, orange gefärbte Salze.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_3(NO_2)_3ClO)_2Ba + 2H_2O$, ist sehr schwer löslich auch in kochendem Wasser und krystallisirt in kleinen, ziegelrothen Nadeln. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 115° 3.91 pCt. Wasser ($2H_2O$ = 4.51 pCt.) und gab

	Gefunden	Berechnet
C	30.54	30.08 pCt.
H	1.69	1.27 »
Ba	16.89	17.17 »

Das Kaliumsalz bildet kleine in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Silbersalz sowie das Bleisalz ist schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Das Calciumsalz bildet dünne rectanguläre Tafeln und ist viel leichter löslich wie das Baryumsalz.

Upsala, Universitäts-Laboratorium.

---

140. P. T. Cleve: Ueber 1:4-Nitronaphtalinsulfonsäure.

(Eingegangen am 24. März.)

Bei der Nitrirung der Naphtalin-α-sulfonsäure bildet sich in grösster Menge die 1:5-Nitrosulfonsäure und in geringer Menge die noch nicht isolirte 1:8-Säure. Um die letztere Säure darzustellen, habe ich grössere Mengen des Natriumsalzes der Naphtalin-α-sulfonsäure nitrirt und dabei eine dritte Säure erhalten, welche durch Reduction Napthionsäure giebt und somit die 1:4-Säure sein muss.

Ich verfuhr folgendermaassen: Ein Kilogramm des Natriumsalzes wurde allmählich in eine Mischung von 750 g Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht und 500 g derselben Säure von 1.5 spec. Gewicht eingetragen. Nachher wurde die Masse mit Wasser verdünnt, mit Kreide neutralisirt und kochend heiss filtrirt. Beim Erkalten setzten sich grosse Mengen des Calciumsalzes der 1:5-Säure ab. Die Mutterlauge wurde eingedampft und die so erhaltenen Calciumsalze umkrystallisirt und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Lösung wurde zum Krystallisiren eingedampft. Beim Erkalten schieden sich kleine Krystalle der

1:5-Säure ab, welche abgesaugt wurden. Die Mutterlauge der Säure wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Nach dem Verdampfen wurden mehrere Fractionen von Kaliumsalzen erhalten, welche alle durch Phosphorpentachlorid in Sulfonchloride übergeführt wurden. Die ersten Fractionen gaben fast reines Chlorid der 1:5-Säure, die folgenden gaben Mischungen, woraus durch Krystallisiren aus Benzol und Ligroïn schliesslich das bei 99° constant schmelzende Chlorid der 1:4-Säure erhalten wurde. Die Mutterlauge der Calciumsalze wurde mit kohlensaurem Kali gefällt und eingeengt. Nach dem Erkalten krystallisirte viel Salpeter aus. Die Lösung wurde nach dessen Entfernung mit Chlorbaryum versetzt, filtrirt und eingedampft. Schliesslich krystallisirten daraus spitzige Nadeln, welche das Kaliumsalz der 1:8-Säure waren.

Das Chlorid der 1:4-Säure wurde mit Barytwasser gekocht und aus dem Baryumsalz die Säure mit Schwefelsäure erhalten. Die Säure ist leicht löslich, stark sauer und bildet gelbliche, leicht lösliche krystallinische Massen.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6NO_2SO_3K$, ist wasserfrei und krystallisirt in dünnen, silberglänzenden Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem aber schwer löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
K	13.35	13.44 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_2SO_3Na + H_2O$, bildet sehr leicht lösliche, dünne Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Na	7.71	7.85 pCt.
H_2O	6.03	6.14 »

Das Silbersalz, $C_{10}H_6NO_2SO_3Ag$, krystallisirt in ziemlich leicht löslichen, kleinen gelben Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ag	29.12—29.10	29.94 pCt.

Das Calciumsalz, $[C_{10}H_6NO_2SO_3]_2Ca + 2H_2O$, schiesst in silberglänzenden Blättchen an und bedarf zu seiner Auflösung 37 Theile Wasser von 17° und 16 Theile Wasser von 100°.

	Gefunden	Berechnet
Ca	6.89	6.89 pCt.
H_2O	6.28	6.21 »

Das Baryumsalz, $[C_{10}H_6NO_2SO_3]_2Ba + H_2O$, krystallisirt in kleinen Nadeln, die sich in 66 Theilen kalten und 33 Theilen kochenden Wassers auflösen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.18	20.79 pCt.
H_2O	2.57	2.73 »

Das **Bleisalz**, $[C_{10}H_6NO_3SO_3]_2, Pb + 6H_2O$, ist leicht löslich und setzt sich in warzenähnlichen Aggregaten ab.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.62	7.06 pCt.

Der **Aethyläther**, $C_{10}H_6NO_3SO_3 . C_2H_5$, wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol in ziemlich grossen Prismen, welche bei 93° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	51.21	51.25 pCt.
H	4.12	3.91 »

Der **Methyläther**, $C_{10}H_6(NO_2)SO_3 . CH_3$, bildet kleine, in Alkohol schwerlösliche Nadeln, welche bei 117° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	49.68	49.44 pCt.
H	3.54	3.37 »

Das **Chlorid**, $C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$, krystallisirt aus Chloroform oder Benzol in grossen, gelblichen Prismen, welche bei 99° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	44.11	44.20 pCt.
H	2.53	2.21 »
Cl	12.79	13.07 »
S	12.01	11.79 »

Das **Amid**, $C_{10}H_6NO_2SO_2NH_2$, wurde durch Kochen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak erhalten. Es scheint dimorph zu sein und krystallisirt in kleinen Octaëdern oder Schuppen. Es schmilzt bei 188°.

	Gefunden	Berechnet
N	11.07	11.11 pCt.

Das **Disulfid**, $[C_{10}H_6NO_2]_2S_2$, bildet sich beim Kochen einer Lösung des Chlorids in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure.

Grünlich gelbe, sehr schwer lösliche Schuppen, welche bei 186° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	7.00	6.86 pCt.

1:4-Amidonaphtalinsulfonsäure.

Das Kaliumsalz der Nitrosäure wurde mit Schwefelammonium reducirt und mit Salzsäure gefällt. Aus der Amidosäure wurde das Natriumsalz dargestellt. Es krystallisirte in grossen Tafeln, welche 4 Moleküle Wasser enthielten.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NH_2SO_3Na + 4H_2O$
Na	7.25	7.26 pCt.
H_2O	22.68	22.71 »

Die Krystalle waren, nach einer von Hrn. H. Bäckeström ausgeführten Vergleichung, vollständig identisch mit dem Natriumsalz der Naphtionsäure, aus Nitronaphtalin mit schwefliger Säure dargestellt.

Die Amidosäure war somit identisch mit der Naphtionsäure oder 1:4-Amidonaphtalinsulfonsäure.

Amid der Naphtionsäure, $C_{10}H_6NH_2SO_2NH_2$.

Das Amid der Nitrosäure wurde mit Eisessig, Jodwasserstoffsäure und Phosphor gekocht, und nachher wurde die Lösung mit Ammoniak gefällt. Das Amid krystallisirt aus Alkohol, bildet bräunlich gelbe Nadeln, welche bei 206° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	53.99	54.04 pCt.
H	4.47	4.50 »
N	12.73	12.61 »

Das Hydrochlorat, $C_{10}H_6(NH_2HCl)SO_2NH_2$, bildet kleine, farblose und sehr schwer lösliche Krystallnadeln, welche wasserfrei sind.

	Gefunden	Berechnet
Cl	13.57	13.70 pCt.

Das Acetamido-Naphtalinsulfonsäureamid, $C_{10}H_6(NHCO.CH_3)SO_2NH_2$, bildet sich leicht beim Erhitzen des Amids mit Acetanhydrid. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Krystallnadeln, welche bei 241° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	54.97	54.54 pCt.
H	5.19	4.54 »
N	9.86	10.61 »

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

141. P. T. Cleve: Ueber 1:8-Chlornaphtalinsulfonsäure.

(Eingegangen am 24. März.)

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich die Bildung des Kaliumsalzes der 1:8-Nitronaphtalinsulfonsäure beschrieben. Als dieses Salz zur Darstellung des Chlorides der Säure mit Phosphorpentachlorid behandelt wurde, trat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr heftige Reaction ein, wodurch die Masse verkohlte und sogar verbrannte. Ich vermischte deshalb das Kaliumsalz mit Schwefelkohlenstoff und setzte Phosphorpentachlorid dazu. Die Reaction verlief dabei ruhig unter steter Entwicklung nitroser Dämpfe. Der Schwefelkohlenstoff wurde durch freiwilliges Verdunsten entfernt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Das so erhaltene rückständige Chlorid wurde aus Benzol, Chloroform und Eisessig krystallisirt. Es schmolz bei 101° und war das Chlorid einer Naphtalinchlorsulfonsäure, nach der Entstehungsweise der 1:8-Säure.

Erhitzt man das Chlorid mit Wasser auf 140—150°, so wird es nur langsam verseift und zum grossen Theil unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt. Es wurde darum mit Barytwasser gekocht und die Derivate der Säure aus dem Baryumsalz dargestellt.

Das Kaliumsalz bildet leicht lösliche, farblose Prismen.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, ziemlich leicht löslichen Schuppen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Ba	21.35	21.56	21.46 pCt.
H_2O	—	2.50	2.82 »

Das Silbersalz, $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, bildet farblose, diamantglänzende Prismen, welche sich in Wasser ziemlich leicht lösen.

	Gefunden	Berechnet
Ag	30.73	30.85 pCt.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, wurde durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen, farblosen Tafeln, welche bei 67.5° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	53.34	53.25 pCt.
H	4.26	4.07 »

Hr. H. Bäckström hat den Aether krystallographisch untersucht und darüber das Folgende mitgetheilt:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a:b:c = 1.177:1:1.323$; $\beta = 80°\,57'$.

Beobachtete Formen sind:

(001), (100), (101), ($\bar{1}$01) und (110).

110 : $\bar{1}$10 = 80° 50′,

001 : 100 = 85° 57′

101 : 100 = 39° 51½′.

Die Krystalle sind in der Regel dick tafelförmig nach der Basis und nach der Orthoaxe ausgezogen. — Die Beschaffenheit der Krystallflächen war eine ziemlich unvollkommene, daher die Messungen weniger genau sind.«

Der Methyläther, $C_{10}H_6ClSO_3CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schwer löslichen Nadeln, welche bei 70° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	51.69	51.46 pCt.
H	3.63	3.51 »

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$ bildet farblose, dünne Schuppen, welche bei 101° schmelzen und in Benzol, Alkohol und Eisessig sehr löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
C	46.38	46.01 pCt.
H	2.48	2.30 »
Cl	26.96	27.15 »
S	12.35	12.27 »

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, wurde durch Kochen des Chlorids mit Alkohol und Ammoniak erhalten. Es löst sich schwer in Alkohol und krystallisirt daraus in glänzenden, ziemlich grossen Prismen, welche bei 196—197° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	6.11	5.80 pCt.
Cl	14.34	14.66 »

Das Disulfid, $(C_{10}H_6Cl)_2S_2$, entsteht, wenn man das Chlorid in Eisessig gelöst mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt. Es krystallisirt aus Alkohol in tafelförmigen Krystallen, welche bei 110° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	61.60	62.05 pCt.
Cl	18.04	18.30 »

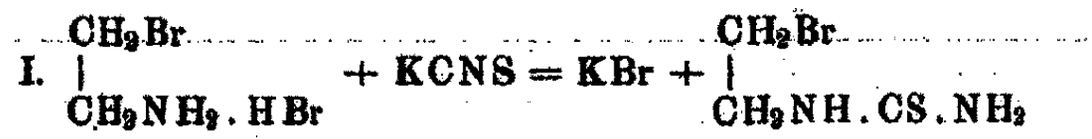
Upsala, Universitäts-Laboratorium.

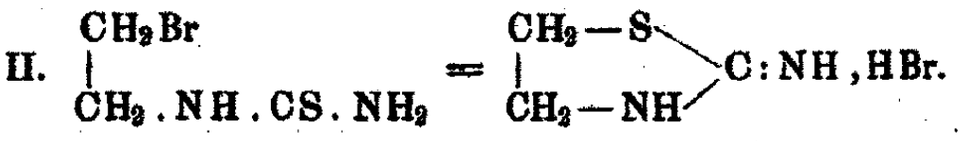
142. Philipp Hirsch: Zur Kenntniss des β-Brompropylamins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXXXVI.]

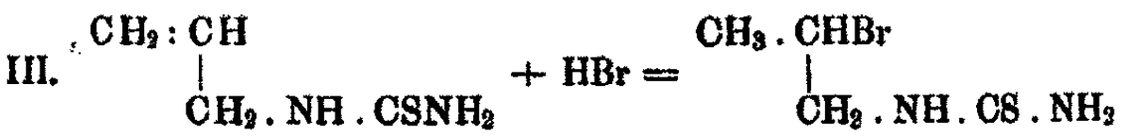
(Eingegangen am 26. März.)

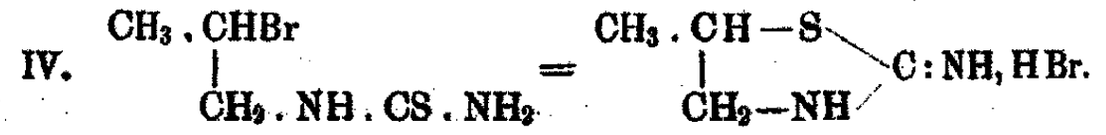
In seiner Untersuchung über das Bromäthylamin [1]) gelangte Gabriel zu einer neuen Base, die mit Hofmann's Aethylenthioharnstoff isomer ist und daher den Namen Aethylenpseudothioharnstoff erhalten hat. Die Entstehung dieses Körpers aus Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium wurde durch die Annahme erklärt, dass die Reaction in folgenden zwei Phasen verlaufe: zunächst bilde sich ein bromalkylirter Thioharnstoff, der dann durch Umlagerung in das isomere Salz des Pseudothioharnstoffs übergeht:





Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch einen späteren Versuch [2]) von Gabriel bestätigt: ein Harnstoff mit ungesättigtem Radical, der Allylthioharnstoff z. B. verwandelt sich nämlich durch Anlagerung von Bromwasserstoff in das Bromhydrat eines Alkylenpseudothioharnstoffs, dessen Entstehung die intermediäre Bildung eines bromalkylirten Thioharnstoffs voraussetzt:





Dieselbe Base, den Propylen-ψ-thioharnstoff, habe ich nun, wie Gabriel in der citirten Abhandlung bereits vorläufig mitgetheilt hat, aus dem β-Brompropylamin und Rhodankalium erhalten, wodurch bewiesen ist, dass die Anlagerung des Bromwasserstoffs an den Allylthioharnstoff im Sinne der Gleichung III stattfindet.

Im Nachfolgenden soll ausser der erwähnten Reaction noch eine Reihe anderer Umsetzungen des β-Brompropylamins beschrieben werden, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel studirt habe.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1140.

[2]) Diese Berichte XXII, 2984 und 2985.

I. Rhodankalium und β-Brompropylaminbromhydrat.

Aequivalente Mengen von Rhodankalium und Brombydrat, welches nach der Vorschrift von Gabriel und Weiner[1]) durch zweistündige Digestion von Allylaminbromhydrat mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° dargestellt war, wurden in wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Rhodanreaction eingedampft. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und filtrirt vom Bromkalium ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein Syrup, aus dem sich auf Zusatz von Kalilauge ein Oel abscheidet, welches mit Benzol ausgeschüttelt werden kann, und wie ihr Verhalten und die Analyse ihrer Salze zeigen, mit der aus Allylthioharnstoff erhaltenen Base, dem Propylen-ψ-thioharnstoff[2]) identisch ist. Die Reaction verläuft also ganz so, wie in der Aethylreihe und wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

I. $$\begin{matrix}CH_3.CHBr\\|\\CH_2.NH_2.HBr\end{matrix} + KCNS = KBr + \begin{matrix}CH_3.CHBr\\|\\CH_2.NH.CS.NH_2\end{matrix}$$

II. $$\begin{matrix}CH_3.CHBr\\|\\CH_2.NH.CS.NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3.CH-S\\|\quad\quad\diagdown\\CH_2-NH\quad C:NH, HBr\end{matrix}$$

Propylen-ψ-thioharnstoffbromhydrat.

Das Pikrat, $C_4H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$, bildet, aus Wasser umkrystallisirt, gekrümmte Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200°.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_5SO_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	34.78	34.24	—	pCt.
H	3.19	3.54	—	»
N	20.29	—	20.46	»

Das Platinsalz, $(C_4H_8N_2S)_2H_2PtCl_6$, schiesst in gelbrothen, nadelförmigen Krystallen an, welche sich zwischen 210—212° unter Schwärzung zersetzen; sie enthielten:

30.57 pCt. Platin; berechnet für $C_8H_{18}N_4S_2PtCl_6$: 30.48 pCt. Pt.

Mit dem Propylen-ψ-thioharnstoff isomer ist der von Gabriel und Lauer[3]) dargestellte Trimethylen-ψ-thioharnstoff

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2-S\diagdown\\\diagdown CH_2-NH\diagup\end{matrix}C:NH,$$

dessen Pikrat jedoch schon bei 128° schmilzt, während das oben genannte Pikrat den Schmelzpunkt 199—200° zeigt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2675.
[2]) Diese Berichte XXII, 2986.
[3]) Diese Berichte XXIII, 94.

II. Kaliumcyanat und β-Brompropylaminbromhydrat

geben in analoger Weise bromwasserstoffsauren Propylen-ψ-harnstoff.

Das Salz wird durch Ausziehen mit absolutem Alkohol vom Bromkalium getrennt und bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als Syrup zurück. Die Zusammensetzung der in diesem Syrup enthaltenen Base wurde wiederum durch die Analyse des Pikrats und Platinats bestimmt.

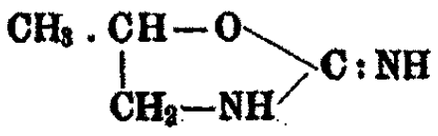
Das Pikrat $C_4H_8N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ fällt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 186° liegt, während das Pikrat des isomeren Trimethylen-ψ-harnstoffs [1]) bei 200° schmilzt. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_5O_8$	Gefunden I.	II.	
C	36.47	36.35	—	pCt.
H	3.34	3.52	—	»
N	21.28	—	21.22	»

Das Platinsalz $(C_4H_8N_2O)_2H_2PtCl_6$ wird erhalten, indem man das Bromhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorhydrat überführt, eindampft, in absolutem Alkohol löst und mit einer alkoholischen Platinchloridlösung versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle enthielten:

32.02 pCt. Pt; berechnet für $C_8H_{18}N_4O_2PtCl_6$: 31.85 pCt. Pt.

Die vorliegende Base, der Propylen-ψ-harnstoff



ist also, wie der Schmelzpunkt und das Aussehen des Pikrates erkennen lassen, identisch mit dem von Gabriel durch Digestion des Allylharnstoffs mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltenen Körper [2]).

III. β-Brompropylamin und Schwefelkohlenstoff.

β-Brompropylaminbromhydrat verbindet sich ebenso wie Bromäthylaminbromhydrat [3]) mit Schwefelkohlenstoff zu einem Thiazolinderivat, welches offenbar durch Bromwasserstoffabspaltung aus der ursprünglich entstandenen Brompropyldithiocarbaminsäure

hervorgeht.

---

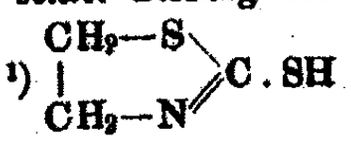
[1]) Diese Berichte XXII, 95.

[2]) Diese Berichte XXII, 2990.

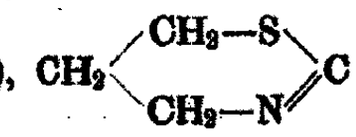
[3]) Gabriel, diese Berichte XXII, 1152.

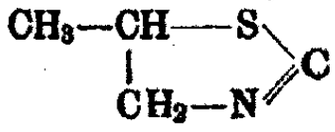
12 g β-Brompropylaminbromhydrat (1 Mol.) wurden in Wasser gelöst, mit 30.4 ccm 3.6fach normaler Natronlauge (2 Mol.) übergossen, unter Kühlung mit 4.5 g Schwefelkohlenstoff versetzt und stark durchgeschüttelt. Dabei schied sich eine schmutziggelbe, feste Masse aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser vom anhaftenden Bromnatrium befreit und alsdann in heissem Wasser gelöst wurde: beim Erkalten krystallisirten lange, weisse Nadeln aus, die bei 82° schmelzen und die Formel $C_4H_7NS_2$ besitzen.

	Berechnet für $C_4H_7NS_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	36.09	35.64	—	—	pCt.
H	5.26	5.42	—	—	»
N	10.52	—	10.93	—	»
S	48.12	—	—	48.07	»

Der Körper ist leicht in heissem Wasser und in fixen Alkalien löslich, unlöslich dagegen in Säuren. Hinsichtlich seiner Bildung wie seines Verhaltens ist er dem μ-Mercaptothiazolin [1])  durchaus ähnlich und daher als

(μ,β)-Mercaptomethylthiazolin,

zu bezeichnen. Er ist isomer mit dem sechsgliedrigen μ-Mercaptopenthiazolin [2]),  , dessen Schmelzpunkt jedoch bei 132° liegt. Ich habe noch einige Aether der bei 82° schmelzenden Substanz nach Maassgabe der Vorschrift von Gabriel [3]) dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Methyl-, Aethyl- und Propyljodid auf eine alkalische Lösung des Mercaptomethylthiazolins. Alle diese Aether zeigen ausgesprochene basische Natur, sie lösen sich in Säuren und geben z. B. mit Pikrinsäure schwerlösliche krystallinische Fällungen.

Der Methyläther oder Methylmercaptomethylthiazolin,  , ist ein unangenehm riechendes, farbloses Oel, welches zwischen 216—218° siedet.

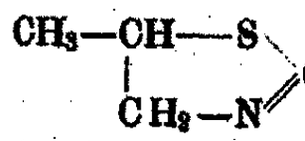
---

[1]) Diese Berichte XXII, 1153.

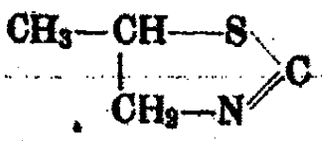
[2]) Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 92.

[3]) Diese Berichte, XXII, 1153.

	Berechnet für $C_5H_9NS_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	40.81	40.62	—	—	pCt.
H	6.21	6.47	—	—	»
N	9.52	—	10.16	—	»
S	43.54	—	—	43.75	»

Der Aethyläther,  , bildet eine farblose, übel riechende Flüssigkeit, die zwischen 228—229° siedet.

	Berechnet für $C_6H_{11}NS_2$	Gefunden I.	II.	
C	44.72	44.51	—	pCt.
H	6.83	6.97	—	»
N	8.70	—	8.89	»

Der Propyläther,  , ist ein wasserhelles Liquidum von höchst unangenehmem Geruch, dessen Siedepunkt bei 246—248° liegt.

	Ber. für $C_7H_{13}NS_2$	Gefunden
N	8.00	7.99 pCt.

IV. Baryumhydrat und β-Brompropylaminbromhydrat.

Bromäthylaminbromhydrat wird durch Erwärmen mit Alkali unter Austritt von 2 Molekülen Bromwasserstoffsäure in Vinylamin verwandelt [1]).

Eine ähnliche Umwandlung erleidet, wenigstens theilweise, auch das β-Brompropylaminbromhydrat. 13 g Bromhydrat wurden in Wasser gelöst und mit 211 ccm $\frac{1}{7.14}$ normaler Barytlösung kalt versetzt. Die Lösung zeigte stark alkalische Reaction. Wurde sie jedoch in einem zugepfropften Kolben circa 15 Minuten auf 40—50° erwärmt, so erschien sie neutral. Sie wurde nunmehr mit Alkali übersättigt und so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch alkalisch reagirende Flüssigkeit überging. Das Destillat erforderte zur Absättigung circa 46 ccm Normalsalzsäure, während theoretisch 60.3 ccm erforderlich wären; es sind also nur circa 76 pCt. des angewandten Salzes in flüchtige Basen übergegangen; der Rest ist in Oxybasen verwandelt, die mit Wasserdampf nicht flüchtig sind [2]).

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XXI, 2665.

[2]) Vergleiche die Untersuchung von Gabriel und Weiner über die analoge Einwirkung von Kaliumhydrat auf γ-Brompropylaminbromhydrat, diese Berichte XXI, 2676. Vergleiche ferner die unter V angeführten Versuche.

Das neutralisirte Destillat schied, nachdem es mit verdünnter Salzsäure stark angesäuert war, auf Zusatz von Jodwismuthkaliumlösung zinnoberrothe, glänzende Krystalle aus, welche unter dem Mikroskop die dem entsprechenden Vinylaminsalz [1]) eigenthümliche Form von regelmässigen sechsseitigen Blättchen zeigten. Dieselben wurden mit verdünnter Salzsäure gewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Sie haben die Zusammensetzung $3(C_3H_7N, HJ)\,2(BiJ_3)$, wie ihre Analyse ergab:

	Berechnet für $C_9H_{24}N_3Bi_2J_9$	Gefunden I.	II.	
C	6.21	6.17	—	pCt.
H	1.38	1.43	—	»
N	2.42	—	2.47	»

Diesem Jodwismuthkaliumsalz liegt also eine Base zu Grunde, die anscheinend das nächst höhere Homologe des Vinylamins, d. h. $C_3H_7N = CH_3 . CH : CH . NH_2$ (Amidopropylen) darstellt. Sie ist mit dem Allylamin isomer, unterscheidet sich von ihm jedoch in ihren Eigenschaften, da sie Bromwasser nicht entfärbt, durch Jodwismuthkaliumlösung gefällt wird.

Ferner ist die Base auch isomer mit jenen beiden Körpern, welche Gabriel und Weiner [2]) durch Erwärmen von γ-Brompropylaminbromhydrat mit Kalilauge erhalten haben. Die Menge der neuen Base machte leider einen so geringen Bruchtheil der im Destillat enthaltenen Basen aus, dass eine genauere Untersuchung vorläufig unterbleiben musste.

V. β-Brompropylamin und Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt auf β-Brompropylamin ähnlich ein, wie auf Bromäthylamin [3]). 10 g β-Brompropylaminbromhydrat wurden mit 230 ccm $^1/_5$ normaler Natronlauge übergossen, mit 7 g Benzoylchlorid versetzt, stark durchgeschüttelt, und mit noch 230 ccm $^1/_5$ normaler Natronlauge übergossen. Nach abermaligem Durchschütteln scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver ab, welches mit verdünnter Natronlauge, nachher mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wird. Es bildet Nadeln, die bei 78° schmelzen, und stellt das

β-Brompropylbenzamid, $CH_3 . CHBr . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$

dar. Seine Analyse ergab:

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XXI, 1051.
[2]) Diese Berichte XXI, 2676.
[3]) Gabriel, diese Berichte XXII, 2222.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}NOBr$	Gefunden I.	II.	
C	49.58	49.45	—	pCt.
H	4.96	5.42	—	»
N	5.72	—	5.76	»

Wird der Körper mit Wasser erhitzt, so geht er nach vorangegangenem Schmelzen in Lösung, aus der er jedoch beim Erkalten nicht wieder auskrystallisirt. Nach völligem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein Syrup, aus welchem durch Kalilauge ein Oel [1]) abgeschieden wird. Nach dem Kochen mit Kalilauge verwandelt sich dieses Oel allmählich in eine feste Masse, welche durch wiederholtes Waschen mit Wasser vom anhaftenden Alkali befreit und aus Benzol umkrystallisirt wird. Sie bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 92—93° und zeigt die Formel $C_{10}H_{13}NO_2$.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	67.02	66.61	—	pCt.
H	7.26	7.48	—	»
N	7.82	—	7.85	»

Der Körper ist also durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl aus dem β-Brompropylbenzamid hervorgegangen und stellt

β-Oxypropylbenzamid, $CH_3 . CH(OH)CH_2 . NH . COC_6H_5$

dar. — Beim Erhitzen mit Salzsäure im eingeschlossenen Rohr wurde er nämlich in Benzoësäure, die sich ausschied, und anscheinend salzsaures Oxypropylamin, welches in Lösung blieb, gespalten. Letzteres konnte allerdings nicht direct durch die Analyse eines Derivats nachgewiesen werden, da sowohl Pikrinsäure, wie Platinchlorid und Goldchlorid keine oder nur sehr geringe Fällungen gaben. Jedoch eben die Leichtlöslichkeit aller dieser Salze spricht für das Vorhandensein einer Oxybase. Dass der bei 92—93° schmelzende Körper aber in der That als β-Oxypropylbenzamid zu bezeichnen ist, wurde noch des weiteren durch eine andere Synthese bestätigt, nämlich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung, in welcher aller Wahrscheinlichkeit nach β-Oxypropylamin zu vermuthen war. Zu diesem Zwecke benutzte ich jenen Rückstand [2]), der nach dem Uebertreiben der flüchtigen, dem Allylamin isomeren Base im Kolben hinterblieben war. Diese Flüssigkeit enthält die aus Baryt und β-Brompropylamin entstandenen, nicht flüchtigen Basen, unter denen β-Oxypropylamin nicht fehlen dürfte.

---

[1]) Dieses Oel scheint mit dem β-Oxypropylbenzamid isomer zu sein, besitzt jedoch ausgesprochene basische Eigenschaften. Seine Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

[2]) s. o. unter IV.

Der Kolbeninhalt wurde mit Alkali stark übersättigt und mit Benzoylchlorid versetzt: beim Schütteln schied sich, allerdings in geringer Menge, ein etwas klebriger Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Der annähernd gleiche Schmelzpunkt (91° statt 92°) der erhaltenen Krystalle spricht für die Identität dieses Körpers mit jenem aus β-Brompropylbenzamid gewonnenen.

VI. β-Brompropylamin und Methylsenföl

vereinigen sich zu einem methylirten Pseudothioharnstoff.

Ich verfuhr nach der Vorschrift, welche Gabriel für den entsprechenden Versuch in der Aethylreihe gegeben hat[1]). Aus 3 g β-Brompropylaminbromhydrat wurde durch Zusatz von 10 ccm Kalilauge die freie Base abgeschieden, mit Benzol ausgeschüttelt, und zu der benzolischen Lösung unter Kühlung 1 g Methylsenföl hinzugefügt. Es senkte sich ein schweres Oel (A) zu Boden, von welchem nach einiger Zeit die obere klare Benzolschicht (B) abgegossen wurde. Das Oel (A) wurde in Wasser gelöst, filtrirt, und das Filtrat eingedampft. Kalilauge schied aus demselben ein Oel ab, das sich mit Benzol ausschütteln liess. Nach dem Verdunsten der Benzollösung hinterblieb ein Oel, welches nach einigem Stehen zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte und aus Ligroïn in langen Nadeln, vom Schmelzpunkt 49—50° anschoss. Die Krystalle sind sehr leicht löslich, namentlich in Wasser; die wässrige Lösung zeigt stark alkalische Reaction. Die Base enthält:

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	
C	46.15	46.59	—	—	pCt.
H	7.70	8.24	—	—	»
N	21.54	—	21.29	—	»
S	24.61	—	—	24.47	»

Ihr Pikrat, $C_5H_{10}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet Nadeln, die bei 145° schmelzen.

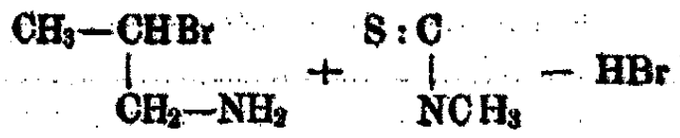
	Ber. für $C_{11}H_{13}N_5SO_7$	Gefunden
N	19.52	19.64 pCt.

Ihr Platinsalz, $(C_5H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Sie enthalten:

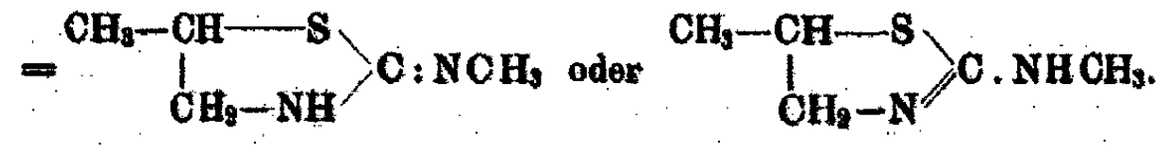
	Ber. für $C_{10}H_{22}N_4S_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	28.99	28.86 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 1148.

Der Base kommt also die Formel $C_5H_{10}N_2S$ zu. Sie ist als *n*-Methylpropylen-ψ-thioharnstoff[1]) zu bezeichnen und nach folgender Gleichung entstanden:



$$CH_3-CHBr-CH_2-NH_2 + S:C-NCH_3 - HBr$$



$$= CH_3-CH(-S-)-CH_2-NH\rangle C:NCH_3 \quad \text{oder} \quad CH_3-CH(-S-)-CH_2-N\rangle C.NHCH_3.$$

In der oben erwähnten Benzollösung (B) ist ein Nebenproduct enthalten, das nach dem Verdunsten des Benzols als Oel zurückbleibt und nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus einer geringen Menge Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es weisse, säulenförmige, oft gruppenweis über einander gelagerte Krystalle, welche bei 64° schmelzen und nach der Analyse die Formel $C_7H_{13}N_3S_2$ haben.

	Berechnet für $C_7H_{13}N_3S_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	41.37	40.91	—	—	pCt.
H	6.40	6.41	—	—	»
N	20.68	—	20.71	—	»
S	31.53	—	—	31.15	»

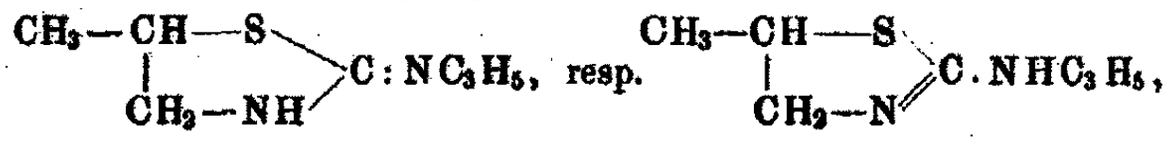
Der Körper stellt also eine Verbindung von je 1 Molekül *n*-Methylpropylen-ψ-thiobarnstoff und Methylsenföl dar[2]):

$$C_5H_{10}N_2S + CH_3NCS = C_7H_{13}N_3S_2.$$

VII. β-Brompropylamin und Allylsenföl.

Die Reaction verläuft ganz ähnlich der vorhergehend geschilderten. Auch hier entsteht neben der allylirten Base noch ein Nebenproduct, eine Verbindung der Base mit dem Senföl.

n-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff,



$$CH_3-CH(-S-)-CH_2-NH\rangle C:NC_3H_5, \text{ resp. } CH_3-CH(-S-)-CH_2-N\rangle C.NHC_3H_5,$$

ist ebenfalls leicht in Wasser etc. löslich; er bildet, aus Ligroïn umkrystallisirt, quadratische Prismen vom Schmelzpunkt 56°.

Das Nebenproduct krystallisirt aus wenig Holzgeist in weissen, glänzenden Prismen, die bei 52° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{11}H_{17}N_3S_2 = C_7H_{12}N_2S + C_4H_5NS$ haben:

	Ber. für $C_{11}H_{17}N_3S_2$	Gefunden
N	16.47	16.69 pCt.

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XXII, 1149.

[2]) Gabriel, diese Berichte XXII, 1150.

Das Pikrat des *n*-Allylpropylen-ψ-thioharnstoffs, $C_7H_{12}N_2S$, $C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in säulenförmigen Krystallen, die bei 130° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

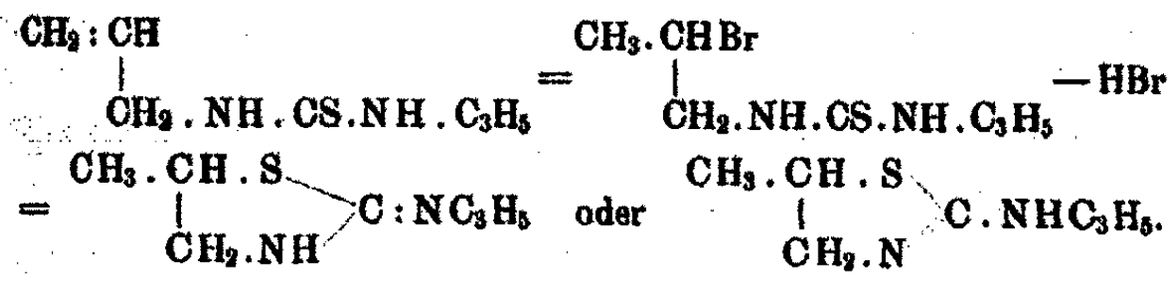
	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_5SO_7$	Gefunden I.	II.
C	40.52	40.33	— pCt.
H	3.89	4.19	— »
N	18.18	—	18.72 »

Dieselbe Base, der *n*-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff, wurde auch noch auf einem anderen Wege erhalten.

Erhitzt man nämlich 1 g des symmetrischen Diallylthioharnstoffs, welcher durch Vereinigung von Allylsenföl mit Allylamin entsteht [1]), in einer Druckflasche ca. 1 Std. mit 3 ccm roher Salzsäure auf 100°, so setzt er sich, ähnlich wie es Gabriel beim Allylthioharnstoff und Allylharnstoff [2]) beobachtet hat, um. Es entsteht das Chlorhydrat einer Base, die nach dem Abdampfen der überschüssigen Salzsäure durch Kalilauge als Oel abgeschieden und mit Benzol ausgeschüttelt werden kann. Nach dem Verdunsten des Benzols bleibt sie als Oel zurück, das krystallinisch erstarrt und aus Ligroïn umkrystallisirt wird. Der Körper bildet weisse, quadratische Prismen vom Schmelzpunkt 56°, deren Analyse folgende Werthe ergab:

	Ber. für $C_7H_{12}N_2S$	Gefunden
C	53.84	53.76 pCt.
H	7.69	8.06 »

Krystallform und Schmelzpunkt des Körpers, sowie der Schmelzpunkt seines Pikrats (130°) lassen keinen Zweifel über seine Identität mit dem oben beschriebenen *n*-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff; die Entstehung desselben aus dem Diallylthioharnstoff entspricht folgender Gleichung:



VIII. Darstellung einer mit der Vorhergehenden isomeren Base.

Man bringt 2 g Propylen-ψ-thioharnstoff mit 3 g Allyljodid zusammen. Die Mischung erwärmt sich stark und wird syrupös. Der Syrup wurde in Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft, mit Kalilauge

[1]) Dass der *s*-Diallylthioharnstoff sehr schwer fest wird, habe ich im Gegensatz zu Hecht (diese Berichte XXIII, 287) nicht beobachtet.

[2]) Diese Berichte XXII, 2984.

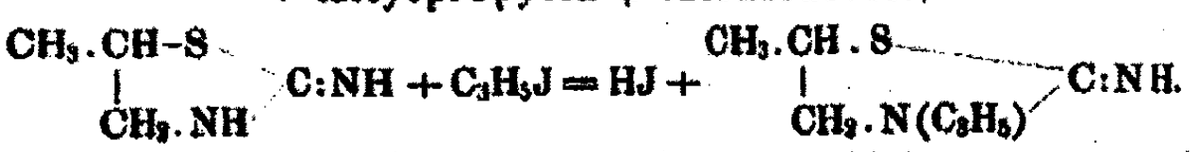
versetzt und das ausgeschiedene Oel mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein gelblich gefärbtes Oel von stark basischem Geruch, das sich zum Theil in Wasser löst, demselben alkalische Reaction ertheilend. Da die Base jedoch nicht rein war, wurde von ihrer Analyse Abstand genommen und nur ihr Pikrat analysirt.

Das Pikrat, $C_7H_{12}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen dreiseitigen Prismen, die bei 126° schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{15}N_5SO_7$	Gefunden
N 18.18	18.13 pCt.

Die Base hat also ebenfalls die Formel $C_7H_{12}N_2S$. Während jedoch in dem vorbeschriebenen *n*-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff die Allylgruppe an den Stickstoff der Seitenkette gebunden ist, ist ihre Stellung in dieser isomeren Base am Stickstoff des Thiazolinringes[1]). Der vorliegende Körper ist also zu bezeichnen als

ν-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff,



Derselbe ist schon äusserlich von seinem Isomeren unterschieden: er stellt nämlich eine ölige Flüssigkeit dar, während der *n*-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff Krystalle bildet.

Aus vorstehender Untersuchung erhellt, dass das β-Brompropylamin in seinem Verhalten eine völlige Analogie mit dem Bromäthylamin zeigt.

148. B. Schultze: Die Fällbarkeit des Zinns aus seinen sauren Lösungen durch metallisches Eisen[2]).

(Eingegangen am 29. März.)

Vereinzelt findet sich in chemischen Schriften die Notiz, dass Zinn durch metallisches Eisen gefällt wird, gewöhnlich ohne Angabe der näheren begleitenden Umstände. Versuchte man im Laboratorium das Zinn aus seinen Lösungen in anorganischen Säuren durch Einhängen von Eisen auszufällen, so gelang dies bisher niemals. Man

[1]) Vergl. Gabriel's Untersuchung über die analoge Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylen-ψ-thioharnstoff. Diese Berichte XXII, 1149.

[2]) D. R.-P. 50718.

hielt deshalb in der Praxis solche Ausfällung für unmöglich. Auch Verfasser stellte vor Jahren vielfach abgeänderte Versuche an, bei der Ausfällung des Zinns aus seinen Lösungen in Salzsäure oder Schwefelsäure das bis dahin angewandte Zink durch Eisen zu ersetzen; stets vergeblich. Niemals konnte er eine Ausscheidung von metallischem Zinn bewirken. Einige Jahre später, im Sommer 1885, bei anderer (mit den erwähnten Versuchen nur indirect zusammenhängender) Gelegenheit beobachtete er aber, dass aus einer Zinnlösung in Schwefelsäure, in der ein Gemenge von Rost, metallischem Zinn und metallischem Eisen befindlich war, auf dem Eisen ein graues Metallpulver sich ausschied, welches aus reinem metallischen Zinn bestand.

Die Fällung durch Eisen tritt ein, sobald das Zinn in völlig neutraler und nur Oxydule enthaltender Lösung vorhanden ist. Die geringsten Spuren von überschüssiger Säure oder von höheren Oxyden verhindern sie. Lässt man, conform den ersten Beobachtungen des Verfassers, die Zinnlösung auf eine Mischung von Eisenrost, metallischem Zinn und metallischem Eisen (auf ein Gemenge von frischen *unentzinnten* Weissblechabfällen und von vordem entzinnten, darauf stark angerosteten Eisenschnitzeln) einwirken, so wird dabei die in der Lösung enthaltene noch freie Säure bis auf die letzten Spuren unter Bildung von Eisenmono- und Zinnbisulfat gebunden, letzteres aber geht unter Aufnahme von Zinn vollständig in Zinnmonosulfat über. Die Reaction verläuft entsprechend den folgenden Gleichungen:

$$1)\ Fe_2O_3, 3H_2O + SnOSO_3 + 3SO_3H_2O = 2FeOSO_3 + SnO_2, 2SO_3 + 6H_2O.$$

$$2)\ SnO_2, 2SO_3 + Sn = 2SnOSO_3.$$

Nur soweit die vorhandene freie Säure — entsprechend Gleichung 1 — zulangt, oxydirt sich am Rost das gelöste Zinnoxydul zu Zinnoxyd. Ist die Säure zu neutralem Salz gebunden, so bewirkt das Eisenoxydhydrat in der Lösung des Zinnoxyduls eine Oxydation des letzteren nicht mehr. Der Zeitpunkt aber, zu dem alles nach Gleichung 1 entstandene Zinnbisulfat durch Aufnahme von Zinn nach Gleichung 2 in Zinnmonosulfat übergegangen ist, kennzeichnet sich dadurch, dass von da an auf dem neben dem Rost und Zinn vorhandenen grauen Eisen (auch in den Ritzen zwischen dem Rost auf den angerosteten Abfällen) ein allmählich wachsender Niederschlag erscheint, der theils ein graues, lockeres, schwammiges Pulver, theils schöne, halb stahl-, halb silberfarbige, glänzende, mitunter mehrere Millimeter gross werdende Krystallschuppen bildet und aus metallischem Zinn besteht.

Die Fällung des Zinns durch Eisen erfordert Tage lange Zeit. Sie geht also im Vergleich zu der durch Zink äusserst langsam vor sich. Sie ist eine vollständige. Nach ihrer Beendigung giebt Schwefel-

wasserstoff, zu einer Probe der Flüssigkeit gegossen, auch nicht Spuren eines Niederschlages.

Versuche, das Zinn durch Eisen zu fällen, nachdem die Zinnlösung in anderer Weise z. B. durch Zufügung von Natriumcarbonat oder von Natronlauge u. a. möglichst genau neutralisirt ist, haben fast stets ein negatives Ergebniss, wohl, weil einerseits der Neutralisirungspunkt niemals ganz genau getroffen wird, andererseits die Zinnoxydullösungen ohne separate Reducirung fast stets Spuren von Zinnoxydlösung enthalten, deren Vorhandensein die Fällung durch Eisen verhindern mag.

Trotha, den 26. März 1890.

---

144. L. Claisen: Zur Darstellung der Zimmtsäure und ihrer Homologen.

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

(Eingegangen am 31. März.)

In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich erwähnt, dass Natriumäthylat (in trocknem Zustande oder in alkoholischer Lösung) ein sehr geeignetes Mittel bietet, um manche Condensationen zu bewirken, zu deren Ausführung man sich bisher anderer Agentien (concentrirter Mineralsäuren, des Chlorzinks, concentrirter und verdünnter Alkalien u. s. w.) bediente. Es schien mir von Interesse, auch ein Gemenge von Benzaldehyd und Essigäther dieser Behandlung mit Natriumäthylat zu unterziehen und festzustellen, ob dabei nach der Gleichung: $C_6H_5 . CHO + CH_3 . COOC_2H_5 = C_6H_5 . CH : CH . COOC_2H_5 + H_2O$, Zimmtsäureäther gebildet wird. Dahin zielende Versuche, welche auf meinen Wunsch von Hrn. Dr. Walker begonnen und nach dessen Weggang von Hrn. Dr. Zedel weiter geführt wurden, haben denn in der That zu einem Verfahren geführt, welches gestattet, den Zimmtsäureäther direct aus Benzaldehyd und Essigäther in so glatter und ausgiebiger Weise darzustellen, dass diese Methode mit der bekannten Perkin'schen Bereitungsweise der Zimmtsäure wohl concurriren kann. Ob sie ebenso allgemeiner Anwendung fähig ist wie die letztere Reaction, müssen weitere Versuche zeigen.

---

[1]) Diese Berichte XX, 657. Ueber die Anwendung dieser Reaction vergl. auch die Abhandlung von Frost, Ann. Chem. Pharm. **250**, 156.

Die ersten Versuche, mit alkoholischem Natriumäthylat angestellt, gaben nur wenig befriedigende Resultate. Allerdings konnte aus der Mischung, nachdem sie längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, durch geeignete weitere Behandlung etwas Zimmtsäure abgeschieden werden, die aber mit Benzoësäure verunreinigt und daher schwer zu reinigen war. Während des Erwärmens der Mischung auf dem Wasserbade war starker Geruch nach Benzoëäther bemerkbar; es scheint also, dass unter diesen Bedingungen der grösste Theil des Benzaldehyds, ohne an der Condensation theilzunehmen, durch das Natriumäthylat in der früher geschilderten Weise [1]) zu Benzoëäther und Benzylalkohol zersetzt wird.

Bessere Resultate ergab schon die Anwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat. Dasselbe wurde mit Aether übergossen und unter guter Abkühlung die Mischung von Benzaldehyd und Essigäther (je 1 Molekül auf 1 Molekül angewandtes Natriumäthylat) zugegeben.

Nach mehrtägigem Stehen wurde die berechnete Menge Eisessig und darauf Wasser zugefügt und die ätherische Schicht, welche den Zimmtsäureäther enthalten musste, von der wässerigen Lösung getrennt. Nach Waschen derselben mit Sodalösung und Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Oel, welches der Hauptsache nach bei 260—270° siedete und alle Eigenschaften des Zimmtsäureäthers besass. Neben letzterem, dessen Menge etwa 30—40 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzaldehyds betrug, wurde noch eine niedriger (bei 200—215°) siedende Fraction erhalten, welche aus einem Gemisch von Benzoëäther und Benzylalkohol bestand; auch unter diesen Bedingungen kann also die directe Einwirkung des Natriumäthylats auf den Benzaldehyd nicht ganz vermieden werden.

Mit überraschender Leichtigkeit dagegen und ohne merkliche Bildung von Nebenproducten kann die gewünschte Condensation durch metallisches Natrium bewirkt werden. Zu überschüssigem reinem (d. h. alkoholfreiem) Essigäther bringt man unter Eiskühlung drahtförmiges Natrium und lässt unter fortgesetzter guter Kühlung den Benzaldehyd (1 Molekül auf 1 Atom Natrium) allmählich zufliessen. Wenn alles Natrium verschwunden ist, lässt man noch einige Zeit stehen, fügt alsdann die erforderliche Menge Eisessig und darauf Wasser hinzu und trennt die aufschwimmende Essigätherschicht von der wässerigen Lösung. Dieselbe wird mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Abdestilliren des Essigäthers rückständige Oel rectificirt. Letzteres siedet fast vollständig bei 260—270° und durch Verseifung kann daraus reine, bei 132—133° schmelzende Zimmtsäure erhalten werden. Die Ausbeute an Zimmt-

[1]) Diese Berichte XX, 646.

säureäther beträgt ungefähr 100—110 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzaldehyds.

In derselben Weise, allerdings mit weniger guter Ausbeute, konnte aus Normalbuttersäureäther und Benzaldehyd Benzalbuttersäureäther und daraus durch Verseifung Benzalbuttersäure:

$$C_6H_5-CH=C(C_2H_5)-COOH$$

erhalten werden. Letztere Säure schmolz wie die von Perkin [1]) aus Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid dargestellte bei 103—104° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$
C	75.11	75.00 pCt.
H	6.80	6.82 »

Ueber den Verlauf dieser Reaction und etwa dabei entstehende Zwischenproducte möchte ich mir weitere Untersuchungen vorbehalten. Die directe Bildung des Zimmtsäureäthers aus Benzaldehyd und Essigäther nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CHO+CH_3.COOC_2H_5+Na=C_6H_5.CH:CH.COOC_2H_5+NaOH+H$$

halte ich für wenig wahrscheinlich, da das entstehende wasserfreie Alkali doch auf den Zimmtsäureäther einwirken und denselben zu zimmtsaurem Natron verseifen sollte. Eher glaube ich, dass Benzaldehyd, Essigäther und Natrium zunächst zu Natrium-Phenylmilchsäureäther zusammentreten:

$$C_6H_5.CHO+Na+CH_3.COOC_2H_5=C_6H_5.CH(ONa).CH_2.COOC_2H_5+H$$

oder:

$$C_6H_5.CHO+Na.CH_2.COOC_2H_5=C_6H_5.CH(ONa).CH_2.COOC_2H_5.$$

Der nachher zugefügte Eisessig würde dann zunächst Phenylmilchsäureäther in Freiheit setzen, welcher beim Destilliren in Wasser und Zimmtsäureäther zerfällt.

---

[1]) Jahresbericht 1877, 789. Vergl. auch Slocum, Ann. Chem. Pharm. 227, 53. Aus Butyrylchlorid und Benzaldehyd erhielt Fittig eine Säure, welche viel niedriger als die obige, schon bei 81°, schmilzt. (Ann. Chem. Pharm. 158, 364.)

145. Alfred Einhorn und Albert Marquardt: Zur Kenntniss des Rechtscocaïns und der homologen Alkaloïde.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 27. März.)

In einer vorhergehenden Mittheilung[1]) zeigten wir, mit welch' ausserordentlicher Leichtigkeit sich das Ecgonin bei der Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden in Rechtsecgonin überführen lässt, und stellten eine Reihe weiterer Untersuchungen dieser interessanten Verbindung in Aussicht, von denen diejenige, welche sich auf die Synthese von homologen Rechtscocaïnen erstreckt, die man aus den verschiedenen Estern des Rechtsecgonins durch Einwirkung von Benzoylchlorid darstellen kann, inzwischen zum Abschluss gelangt ist.

In demselben Heft der Berichte, welches unsere Abhandlung enthält, theilen C. Liebermann und F. Giesel[2]) mit, dass sie in den Mutterlaugen vom synthetischen Cocaïn ein neues Alkaloïd aufgefunden haben, das sie als ein Methylcocaïn ansprechen. Diese Verbindung weist so grosse Aehnlichkeit mit dem Rechtscocaïn auf, dass sich die Herren Liebermann und Giesel veranlasst gesehen haben, das neue Cocaïn darzustellen, um es eingehend mit ihrem Methylcocaïn zu vergleichen, und dürfen wir über ihren Befund wohl bald Mittheilungen erwarten.

In der procentischen Zusammensetzung weichen die Werthe, welche sich für die verschiedenen Derivate des Methylcocaïns berechnen, in der That nur wenig von denen des entsprechenden Cocaïns ab, die Differenz beträgt im Durchschnitt ½ bis 1 Procent; nur bei den freien Ecgoninen macht sich eine erheblichere Differenz, nämlich eine solche von 2 Procent im Kohlenstoffgehalt bemerkbar. Sieht man jedoch einstweilen hiervon ab, so bleiben, nachdem Liebermann und Giesel auch etwa die gleiche Rechtsdrehung der salzsauren Salze ihres Methylcocaïns und Methylecgonins, wie sie unsere entsprechenden Präparate zeigen, constatirt haben, anscheinend nur noch die Unterschiede in beiden Verbindungsreihen bestehen, dass das Methylecgonin bei 264° schmilzt, das Methylcocaïn ohne Schwierigkeit krystallisirt und bei 46—47° schmilzt, und dass der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes des Alkaloïds bei 209—210° liegt, während der Schmelzpunkt des Rechtsecgonins bei 254° gefunden wurde, das Rechtscocaïn bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden

[1]) Diese Berichte XXIII, 468.
[2]) Diese Berichte XXIII, 508.

konnte, und der Schmelzpunkt seines salzsauren Salzes bei 205° beobachtet wurde.

Um auch unsererseits zur Klärung der Frage nach der Identität oder Verschiedenheit der in Frage stehenden Verbindungen unser Schärflein beizutragen, haben wir aus dem durch seine besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten und mehrere Male umkrystallisirten Rechtsecgoninmethylester, welcher sich zur Darstellung reiner Präparate so vorzüglich eignet, die Verbindungen, um deren Schmelzpunkte es sich handelt, nochmals dargestellt und aus den Lösungsmitteln verschiedene Male umkrystallisirt, welche Liebermann und Giesel bei ihren Substanzen in Anwendung gebracht haben. Dabei hat es sich herausgestellt, dass der Schmelzpunkt des aus Methylalkohol und einigen Tropfen Wasser umkrystallisirten und zuvor bei 100° getrockneten Rechtsecgonins doch um 3° höher liegt als wir angegeben haben, und die Verbindung bei 257° unter starker Zersetzung schmilzt; mithin besteht in den Schmelzpunkten der beiden Ecgonine noch eine Differenz von 7°. Den Schmelzpunkt des aus absolutem Alkohol umkrystallisirten salzsauren Rechtsecgonins fanden wir bei 233—234°, während das Methylecgoninchlorhydrat bei 236° schmilzt, und der Schmelzpunkt der Goldsalze beider Verbindungen übereinstimmend bei 220° gefunden wurde.

Was den Schmelzpunkt des salzsauren Rechtscocaïns anlangt, so haben wir auch bei dem häufiger aus absolutem Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Salz den Beginn des Schmelzens immer wieder bei 205°, die Beendigung aber erst bei 207° beobachtet, so dass die Differenz des Schmelzpunktes beider Cocaïnsalze 2—3° beträgt. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes des Methylcocaïns liegt bei 148°, während der des entsprechenden Rechtscocaïnsalzes inzwischen bei 149° gefunden wurde.

Um das freie Rechtscocaïn zum Krystallisiren zu bringen, haben wir früher schon und auch jetzt wieder viele vergebliche Versuche angestellt; wir haben das Alkaloïd sowohl aus dem analysenreinen salzsauren Salz als aus dem 3 Mal umkrystallisirten schwerlöslichen Nitrat mit Soda abgeschieden, in Aether aufgenommen, das Lösungsmittel verdunstet und das hinterbleibende Oel stark abgekühlt und im Exsiccator nicht nur 12 Stunden, sondern Wochen lang aufbewahrt, ohne jemals, und auch nicht beim Reiben, eine Krystallisation zu beobachten. Erst als wir ein Krystallsplitterchen des weiter unten beschriebenen Benzoylrechtsecgoninäthylesters in das Oel brachten, gelang es uns, hierdurch eine Krystallisation anzuregen, und es erstarrte dann das Alkaloïd über Nacht ebenfalls zu strahligen harten Krystallen, wie sie Liebermann und Giesel von ihrem Methylcocaïn beschreiben. Den Schmelzpunkt verschiedener Präparate fanden

wir übereinstimmend bei 48—45°, also nur wenige Grade niedriger als den des Methylcocaïns.

Wenn somit die Differenz in den Eigenschaften der beiden Alkaloïde und ihrer Derivate auch auf ein Minimum reducirt ist, so wäre es doch voreilig, wenn wir, ohne die eine der Substanzen, um die es sich handelt, unter Händen gehabt zu haben, es wagen wollten, uns für die Identität oder Nichtidentität der Alkaloïde auszusprechen; nur die Ansicht erlauben wir uns anzuführen, dass, falls sich die Identität beider Verbindungen durch die Untersuchungen Liebermann und Giesel's ergeben sollte, es nicht sehr wahrscheinlich wäre, dass das Rechtsecgonin ein normaler Bestandtheil des Spaltungsecgonins ist. Wir vermuthen vielmehr, dass man dann in der Technik den Process, den wir in der vorhergehenden Mittheilung beschrieben haben, unbewusst sich hat abspielen lassen. Früher schon hat der Eine [1]) von uns darauf hingewiesen, dass bei längerer Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Ecgonin Anhydroecgonin entsteht, eine Beobachtung, welche anscheinend übrigens vorher schon Lossen [2]) gemacht hat, der dann wohl der Erste war, der diese Substanz unter Händen gehabt hat. Bei der Gewinnung von Ecgonin aus den Nebenalkaloïden ist man gezwungen, auf diese Thatsache Rücksicht zu nehmen, und um die Bildung des technisch werthlosen Anhydroecgonins zu vermeiden, liegt es sehr nahe, die stark saure Ecgoninlösung vor dem Eindampfen theilweise, etwa mit Soda, zu neutralisiren. Ob das nun in der Braunschweiger Chininfabrik geschieht, deren Werkstätten das von Liebermann und Giesel benutzte Material wohl entstammt, ist uns nicht bekannt. Wäre dem so, dann dürfte die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein, dass vielleicht aus Versehen einmal das Spaltungsecgonin, und wenn auch nur kurze Zeit, in alkalischer Lösung eingedunstet worden wäre, wobei das Ecgonin sich sehr wohl in Rechtsecgonin hätte umlagern können; denn wie wir uns durch expresse Versuche überzeugt haben, kann man sogar 100g Nebenalkaloïde beim Kochen mit der gleichen Menge Soda und Wasser gerade so, wenn auch viel langsamer wie mit ätzenden Alkalien, zersetzen, und nach etwa 96 Stunden ist dann der grösste Theil des Ecgonins in Rechtsecgonin umgewandelt.

Rechtscocaïn.

Zur besseren Charakteristik des Rechtscocaïns haben wir ausser dem schon früher beschriebenen salzsauren Rechtscocaïn noch einige andere Salze und speciell auch diejenigen hergestellt, welche Liebermann und Giesel aus dem Methylcocaïn dargestellt haben.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 401.

[2]) Annalen der Chemie 188, 367.

Bezüglich des salzsauren Salzes haben wir noch nachzutragen, dass sich dasselbe gut dazu eignet, um Cocaïn von Rechtscocaïn zu trennen. So haben wir z. B. eine Reihe von Versuchen angestellt, über welche wir später noch eingehend berichten werden, um durch Zusammenschmelzen der beiden Alkaloïde zu einem neuen Cocaïn zu gelangen; dabei konnten wir stets die reinen Alkaloïde durch Umkrystallisiren der salzsauren Salze wiedergewinnen.

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes genau so in amorphen Flocken aus, wie es Liebermann und Giesel vom Methylcocaïngoldsalz beschreiben. Es krystallisirt ebenfalls aus verdünntem Spiritus, und zwar scheidet es sich in wasserfreien, gelben, stark glänzenden Kryställchen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 149°, jedoch erweicht die Substanz vorher.

0.119 g Substanz gaben 0.0362 g Gold.
0.1241 g Substanz gaben 0.0376 g Gold.
0.1554 g Substanz gaben 0.0473 g Gold.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl . AuCl_3$		Gefunden		
Au	30.57	30.42	30.29	30.44 pCt.

Das Platindoppelsalz haben wir als hellgelben, in heissem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag erhalten, der ebenfalls aus verdünntem Spiritus umkrystallisirt und dann in hellgelb gefärbten, feinen Nädelchen erhalten wurde, die unter Schwärzung und starker Zersetzung bei 218° schmelzen.

0.0552 g Substanz gaben 0.0106 g Platin.
0.1911 g Substanz gaben 0.0367 g Platin.

Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_4 . HCl)_2 . PtCl_4$		Gefunden	
Pt	19.32	19.23	19.2 pCt.

Das bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt aus heissem Wasser in prächtigen langen prismatischen Nadeln, die Krystallwasser enthalten.

0.4648 g Substanz verlieren bei 105° 0.0238 g aq.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr + 1\,aq$		Gefunden
aq	4.49	5.12 pCt.

0.1981 g getrocknete Substanz gaben 0.0972 g Bromsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr$		Gefunden
Br	20.78	20.88 pCt.

Das jodwasserstoffsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, es krystallisirt jedoch aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden, krystallwasserhaltigen Blättchen. Aus einer mässig verdünnten Lösung des salzsauren Salzes fällt auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure das Jodhydrat, ähnlich wie das Nitrat, krystallinisch aus.

0.182 g Substanz gaben 0.0985 g Jodsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HJ$	Gefunden
J 29.38	29.23 pCt.

Das salpetersaure Salz zeigt dieselbe Schwerlöslichkeit, wie sie von Liebermann und Giesel von ihrem Methylcocaïnnitrat beschrieben wird. Insbesondere haben wir auch constatirt, dass auf Zusatz von Salpetersäure aus der wässrigen Lösung des salzsauren Rechtscocaïne das schwerlösliche Nitrat ausfällt. Dieses Verhalten konnten wir in unserer früheren Publication deshalb nicht erwähnen, weil wir es erst jetzt, in Folge der Angabe von Liebermann und Giesel studirt haben. Das Salz wurde sowohl aus heissem Wasser, als auch aus heissem Alkohol umkrystallisirt und in glänzenden rechteckigen Blättchen erhalten.

0.1346 g Substanz gaben 9.8 ccm Stickstoff bei 16° und 742.5 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HNO_3$	Gefunden
N 7.65	7.8 pCt.

Das Rechtscocaïnsulfat scheidet sich als sehr leicht lösliches Salz ab, wenn man eine Lösung des Alkaloïds in verdünnter Schwefelsäure im Exsiccator eindunsten lässt; in Alkohol ist es schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen, unansehnlichen, nicht sehr deutlichen Formen. Wir haben das Salz auch dargestellt, indem wir zur Lösung des Alkaloïds in absolutem Alkohol concentrirte Schwefelsäure gaben, beim Erkalten scheidet sich das Sulfat dann aus.

0.1811 g Substanz gaben 0.1044 g Baryumsulfat.

0.2081 g Substanz gaben 0.1156 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . H_2SO_4$	Gefunden	
H_2SO_4 24.19	24.26	23.96 pCt.

Das freie Rechtscocaïn haben wir, wie schon erwähnt, zum ersten Mal durch Berühren mit Benzoylrechtsecgoninäthylester zum Krystallisiren gebracht; nachdem wir aber im Besitz der festen Substanz waren, bot es nicht die geringsten Schwierigkeiten mehr, auch grössere Mengen des als Oel aus den verschiedenen Salzen abgeschiedenen Alkaloïds durch Reiben mit den Krystallen, genau so wie es Liebermann und Giesel von ihrem Methylcocaïn beschrieben, zu strahlig harten und zwar prismatischen Krystallen erstarren zu lassen. Dieselben konnten nicht umkrystallisirt werden, da sie sich aus den zur Anwendung gebrachten Lösungsmitteln immer als Oel abschieden. Das feste Rechtscocaïn schmilzt, indem es schon vorher erweicht, bei 43—45°.

0.1898 g Substanz gaben 8.2 ccm Stickstoff bei 15° und 731 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$	Gefunden
N 4.68	4.84 pCt.

Salzsaures Benzoylrechtsecgonin.

Gerade so wie das Methylcocaïn nach den Angaben von Liebermann und Giesel sich beim Erhitzen mit Wasser viel schwerer zerlegen lässt als das gewöhnliche Cocaïn, wird auch das Rechtscocaïn beim Erwärmen mit Wasser viel schwerer als die normale Verbindung verseift. So mussten wir z. B. 3 g Rechtscocaïn zur Ueberführung in Benzoylecgonin etwa 48 Stunden mit Wasser erwärmen. Dabei bildet sich aber auch Benzoësäure, die durch Ausschütteln mit Aether entfernt wird; dunstet man alsdann die Flüssigkeit ein und giebt Salzsäure hinzu, so fällt das salzsaure Benzoylrechtsecgonin aus, welches aus absolutem Alkohol oder aus Wasser zuweilen in Nädelchen, meistens aber in kurzen, dicken, gut ausgebildeten Prismen krystallisirt, die unter Zersetzung bei 244—245° schmelzen.

Auch durch Erwärmen mit ammoniakhaltigem Wasser konnten wir das Rechtscocaïn in Benzoylrechtsecgonin überführen, dabei wird jedoch eine reichliche Menge Benzoësäure und viel Rechtsecgonin gebildet, welch' letzteres sich durch die Leichtlöslichkeit des salzsauren Salzes in angesäuertem Wasser vom salzsauren Benzoylrechtsecgonin trennen lässt. Auch nach dem Verfahren, welches Liebermann und Giesel beim Verseifen ihres Methylcocaïns benutzt haben, konnten wir das Benzoylrechtsecgoninchlorhydrat gewinnen. Zu dem Zweck wurde eine gesättigte Lösung von salzsaurem Rechtscocaïn in concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade ½ Stunde bei 90° digerirt, die abgeschiedene nicht unbeträchtliche Menge Benzoësäure durch Ausschütteln mit Aether entfernt, das noch zum grössten Theil in Lösung befindliche salzsaure Benzoylrechtsecgonin durch Eindunsten zur Abscheidung gebracht. Wir haben die Bildung von salzsaurem Benzoylrechtsecgonin auch häufig wahrgenommen, als wir bei der Darstellung des salzsauren Rechtscocaïns die letzten stark sauren Mutterlaugen auf dem Wasserbad einengten.

0.155 g Substanz gaben 0.3381 g Kohlensäure und 0.0865 g Wasser.
0.1241 g Substanz gaben 5 ccm Stickstoff bei 15° und 734 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4 . HCl$		Gefunden
C	58.98	59.49 pCt.
H	6.14	6.2 »
N	4.29	4.55 »

Genau wie Liebermann und Giesel es von ihrem salzsauren Benzoylmethylecgonin beschreiben, fällt auch aus der wässrigen Lösung unserer Verbindung auf Zusatz von Salpetersäure ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag aus.

Wir gehen nunmehr dazu über, die Darstellung des Rechtsecgoninester und der dem Rechtscocaïn homologen Alkaloïde zu beschreiben, die sich ebenfalls sämmtlich als rechtsdrehend erwiesen haben.

Die Rechtsecgoninester entstehen sehr leicht, wenn man je einen Theil salzsaures Rechtsecgonin mit 5 Theilen des betreffenden Alkohols übergiesst und in die Flüssigkeit so lange Salzsäure einleitet, bis das Salz gelöst und die heiss gewordene Flüssigkeit wieder erkaltet ist. Wir wollen jedoch bemerken, dass bei den höheren Gliedern, und zwar schon von der Propylverbindung an, das Auflösen durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt werden muss. Dunstet man nun den überschüssigen Alkohol, abweichend von dem bisherigen Verfahren, direct ab und nimmt den hinterbleibenden Rückstand in Wasser auf, so kann man mit kohlensaurem Kali den Ester als Oel abscheiden und ihn mit Aether oder Chloroform ausschütteln.

Alle nach dieser äusserst expediten, ausgiebigen Methode bisher dargestellten Ester hinterbleiben mit Ausnahme der Methylverbindung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oele, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Mit Goldchlorid geben sie sämmtlich ölige Goldsalze, welche jedoch allmählich zu wasserfreien Krystallen erstarren und analysirt worden sind.

Das Goldsalz des Rechtsecgoninäthylesters wurde aus verdünntem Sprit in citronengelben Krystallen vom Schmelzpunkt 115° erhalten.

0.2013 g Substanz geben 0.0703 g Gold.

Ber. für $C_{11}H_{19}NO_3 . HCl . AuCl_3$	Gefunden
Au 35.60	34.97 pCt.

Das Goldsalz vom Rechtsecgoninpropylester krystallisirt ebenfalls aus verdünntem Spiritus und zwar in orangefarbenen, derben Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°.

0.184 g Substanz gaben 0.0635 g Gold.

Ber. für $C_{12}H_{21}NO_3 . HCl . AuCl_3$	Gefunden
Au 34.66	34.5 pCt.

Das Goldsalz des Rechtsecgoninisobutylesters stellt orangefarbene, durchsichtige Blättchen dar und schmilzt bei 130°.

0.2245 g Substanz gaben 0.0762 g Gold.

Ber. für $C_{13}H_{23}NO_3 . HCl . AuCl_3$	Gefunden
Au 33.82	33.92 pCt.

Vom Rechtsecgoninamylester, welcher aus Rechtsecgoninsalz und gewöhnlichem Amylalkohol dargestellt wurde, haben wir ein öliges Goldsalz erhalten, welches nur sehr langsam und auch nicht ganz vollständig erstarrt und sich beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelben Prismen abscheidet, die bei ca. 152° schmelzen.

Mischt man einen dieser Rechtsecgoninester mit der doppelten Menge Benzoylchlorid, so erwärmt sich die Masse von selbst, um nach kurzer Zeit zu erstarren. Wir haben sie dann durch kurzes Er-

wärmen im Oelbad auf 160—165° wieder verflüssigt und sofort in Wasser eingetragen; nach Entfernen der sich bildenden Benzoësäure konnten wir dann mit kohlensaurem Kali die neuen Alkaloïde abscheiden. Sie wurden mit Aether extrahirt und hinterblieben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auch als Oele. Alle so hergestellten Alkaloïde sind dadurch ausgezeichnet, dass sie ähnlich schwer lösliche salzsaure Salze wie das Rechtacocaïn bilden, wodurch sie sich von den isomeren von W. Merck [1]), auch von Einhorn [2]) hergestellten Alkaloïden, deren Muttersubstanz das gewöhnliche Ecgonin ist, unterscheiden.

Benzoylrechtsecgoninäthylester, $C_6H_7N.CH_3.CHO(COC_6H_5).CH_2.COOC_2H_5$.

Giebt man zu dem öligen Rohproduct Salzsäure, so scheidet sich sofort das Chlorhydrat ab, welches aus Wasser und noch besser aus absolutem Alkohol in prächtigen, durchsichtigen, häufig dreieckigen Blättchen krystallisirt, die krystallwasserhaltig sind und an der Luft bald trübe und undurchsichtig werden; sie schmelzen bei 215°.

0.2326 g Substanz verlieren bei 105° 0.0111 g Wasser.
0.215 g Substanz gaben 0.4815 g Kohlensäure und 0.129 g Wasser.
0.1807 g Substanz gaben 6.5 ccm Stickstoff bei 12° und 753 mm Druck.
0.1465 g Substanz gaben 0.061 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4.HCl + 1\,aq$		Gefunden
aq	4.8	4.7 pCt.

Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4.HCl$		Gefunden
C	61.11	61.13 pCt.
H	6.78	6.66 »
N	3.96	4.23 »
Cl	10.04	10.30 »

Bei der optischen Untersuchung ergab eine 2procentige Lösung des Salzes im 2 Dcm-Rohr eine Ablenkung von + 1.6°.

Scheidet man aus dem gereinigten salzsauren Salz mit Soda das freie Alkaloïd ab und extrahirt dasselbe mit Aether, so hinterbleibt es beim Verdunsten des Lösungsmittels ebenfalls zunächst ölig. Sehr bald erstarrt es jedoch, ohne dass es eines äusseren Anstosses hierzu bedürfte, krystallinisch und zwar zu prächtigen, weissen, harten Prismen, deren Schmelzpunkt bei ca. 57° liegt.

0.1923 g Substanz gaben 7.5 ccm Stickstoff bei 14° und 736 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4$		Gefunden
N	4.41	4.44 pCt.

[1]) Inaug.-Dissert., Kiel 1886.
[2]) Diese Berichte XXI, 47.

Benzoylrechtsecgoninpropylester,
$C_5H_7N.CH_3.CHO(COC_6H_5).CH_2.COOC_3H_7$.

Auf Zusatz von Salzsäure zu dem Alkaloïd entsteht das salzsaure Salz, welches aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden kann und sich in durchsichtigen, flachen, weissen Prismen abscheidet, die ebenfalls Krystallwasser enthalten und bei 220° schmelzen.

0.5509 g Substanz verloren bei 105° 0.026 g Wasser.
0.2088 g Substanz gaben 0.4755 g Kohlensäure und 0.125 g Wasser.
0.2058 g Substanz gaben 6.1 ccm Stickstoff bei 9° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_{19}H_{25}NO_4.HCl + 1aq$		Gefunden
aq	4.66	4.72 pCt.
Ber. für $C_{19}H_{25}NO_4.HCl$		Gefunden
C	62.04	62.10 pCt.
H	7.07	6.65 »
N	3.81	3.55 »

Eine 2.6 procentige Lösung des Chlorhydrates dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 2 Dcm-Rohr um + 2.4°.

Benzoylrechtsecgoninisobutylester,
$C_5H_7N.CH_3—CHO(COC_6H_5)—CH_2.COOC_4H_9$.

Auch dieses Alkaloïd löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf, und aus der Flüssigkeit scheidet sich bald das Chlorhydrat ab. Dasselbe kann sowohl aus heissem Wasser als aus absolutem Alkohol und Essigester umkrystallisirt werden und wird dann in verfilzten Nadeln erhalten, die wasserhaltig sind und bei 201° schmelzen.

0.2927 g Substanz verloren bei 105° 0.0135 g aq.
0.1889 g Substanz gaben 0.4355 g Kohlensäure und 0.119 g Wasser.
0.2029 g Substanz gaben 6.9 ccm Stickstoff bei 14° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{27}NO_4.HCl + 1aq$		Gefunden
aq	4.25	4.61 pCt.
Ber. für $C_{20}H_{27}NO_4.HCl$		Gefunden
C	62.91	62.87 pCt.
H	7.07	6.99 »
N	3.66	3.97 »

Eine 2.5 procentige Lösung des salzsauren Salzes zeigte im 2 Dcm-Rohr eine Ablenkung von + 2.3°.

Benzoylrechtsecgoninamylester,
$C_5H_4N.CH_3—CHO(COC_6H_5)—CH_2.COOC_5H_{11}$.

Wenn man diese Verbindung mit Salzsäure zusammenbringt, so bildet sich ebenfalls unmittelbar ein weisses salzsaures Salz, welches auch aus Wasser, Alkohol und Essigester in verfilzten Nadeln krystallisirt, die jedoch kein Krystallwasser enthalten und bei 217° schmelzen.

0.179 g Substanz gaben 0.4187 g Kohlensäure und 0.1172 g Wasser.
0.2074 g Substanz gaben 6.7 ccm Stickstoff bei 13° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{25}NO_4$, HCl		Gefunden
C	63.72	63.79 pCt.
H	7.58	7.27 »
N	3.54	3.74 »

Eine 2.2 procentige wässerige Lösung des Salzes zeigte im 2 Dcm-Rohr eine Ablenkung von + 1.7°.

Das bromwasserstoffsaure Salz ist in Wasser schwerer löslich als das Chlorhydrat und krystallisirt in weissen Blättchen.

Wir haben aus den gereinigten Salzen der Propyl-, Isobutyl- und Amylverbindung die freien Alkaloïde als farblose Oele wieder abgeschieden in der Hoffnung, dass es uns gelingen möchte, dieselben ebenfalls zur Krystallisation zu bringen, was allerdings bisher noch nicht möglich war; vielleicht wird aber das eine oder andere Alkaloïd während der Ferien doch noch fest, und werden wir dann später hierüber noch Angaben machen.

Die Salze der vorstehend beschriebenen 4 neuen rechtsdrehenden Alkaloïde erzeugen auf der Zunge ganz ähnliche anästhesirende Wirkungen wie das gewöhnliche Cocaïn.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass im hiesigen Laboratorium schon seit einigen Wochen die Darstellung anderer acylirter Rechtsecgoninester in Angriff genommen worden ist und insbesondere auch alle diejenigen säuresubstituirten Rechtsecgoninmethylester theils schon dargestellt worden sind, theils noch dargestellt werden sollen, von denen die entsprechenden vom gewöhnlichen Ecgonin sich ableitenden Isomeren schon bekannt sind.

146. J. Stahl: Ueber Aethylxylole.

(Eingegangen am 31. März.)

Jacobsen[1]) publicirte vor einiger Zeit Notizen über die vermittelst der 3 isomeren Monobromxylole nach Fittig's Methode gewonnenen Aethylxylole und ihre Sulfoderivate. Wiederholungen und Erweiterungen dieser Versuche ergaben nachstehende Resultate.

I. Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf die Monobromderivate der 3 isomeren Xylole.

Die Synthesen wurden in bekannter Weise ausgeführt. Sie verliefen bei gewöhnlicher Temperatur glatt und waren nach 6—8 Tagen

[1]) Diese Berichte XIX, 2515.

beendet. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff betrug durchschnittlich 20—25 pCt. der theoretischen.

A. Aethylmetaxylol, $C_6H_3.C\overset{1}{H}_3.C\overset{3}{H}_2.C_2\overset{4}{H}_5$.

Der reine Körper siedet bei 185—186° [1]). Er löst sich schon in der Kälte leicht in concentrirter Schwefelsäure.

Die Sulfonsäure scheidet sich auf Zusatz von Eisstückchen als krystallinischer Kuchen aus.

Das sulfonsaure Baryum wurde schon von Jacobsen (loc. cit.) beschrieben.

Krystallwasserbestimmung:

1.5480 g Salz verlieren bei 110—115° 0.0908 g.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	6.01	5.87 pCt.

Baryumbestimmung:

1.9855 g wasserfreies Salz ergaben 0.4065 g Baryumsulfat, entsprechend 0.2390 g Baryum.

	Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	24.34	24.25 pCt.

Das sulfonsaure Natrium, $C_{10}H_{13}SO_3Na + 2H_2O$, ist auch in kaltem Wasser ungemein leicht löslich.

Krystallwasserbestimmung:

1.2365 g Salz verlieren 0.1604 g.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	13.24	12.97 pCt.

Das Sulfamid, $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$, zeigt die von Jacobsen (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt wurde gleichfalls von mir bei 148° gefunden.

Trinitroäthylmetaxylol, $C_6(NO_2)_3.(\overset{1}{C}\overset{3}{H}_3)_2.C_2\overset{4}{H}_5$, wurde mit Salpeterschwefelsäure erhalten in weissen Nadeln, die in Alkohol mässig leicht löslich sind. Schmp. 127°.

Stickstoffbestimmung:

0.2108 g Substanz gaben nach Damas' Methode bei 762 mm Druck und 25.5° C. 30.2 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_6$	Gefunden
N	15.61	15.99 pCt.

Tribromäthylmetaxylol, durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit überschüssigem Brom erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, weissen, prismatischen Nadeln. Schmp. 94°—95°.

[1]) Ernst und Fittig, Ann. Chem. Pharm. 139, 192. — Jacobsen, loc. cit.

0.8235 g Substanz gaben nach Carius' Methode 1.2456 g Bromsilber, entsprechend 0.5309 g Brom.

Ber. für $C_{10}H_{11}Br_3$	Gefunden
Br 64.69	64.37 pCt.

Oxydation: Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Aethylmetaxylol die Xylylsäure $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}OOH$ vom Schmp. 125°. Bei der Destillation des Calcium-Salzes dieser Säure mit Kalk ging Metaxylol über, das durch sein bei 175° schmelzendes Trinitroderivat identificirt wurde.

B. Aethylparaxylol.

Der reine Kohlenwasserstoff siedete bei 185°. Die Sulfonsäure krystallisirt in grossen Blättern (vgl. Jacobsen, loc. cit.).

Sulfonsaures Baryum. Dasselbe ist wasserfrei.

Baryumbestimmung:

1.3050 g Salz gaben 0.5367 g Baryumsulfat, entspr. 0.3156 g Baryum.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 24.34	24.18 pCt.

Sulfonsaures Natrium (Jacobsen, loc. cit.).

Krystallwasserbestimmung:

0.8734 g Salz verloren bei 110—115° 0.8155 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{13}SO_3Na + 1$ Mol. H_2O	Gefunden
H_2O 7.09	6.63 pCt.

Sulfonsaures Kalium. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in gut ausgebildeten, flachen Nadeln.

Krystallwasserbestimmung:

0.6962 g Salz erleiden einen Gewichtsverlust von 0.0470 g.

Ber. für $C_{10}H_{13}SO_3K + 1H_2O$	Gefunden
H_2O 6.67	6.75 pCt.

Sulfonsaures Kupfer, in heissem wie kaltem Wasser schwer löslich. Hellblaue, flimmernde Blättchen. Das wasserfreie Salz ist gelblich grün gefärbt.

Wasserbestimmung:

1.0213 g Salz verlieren 0.2303 g Wasser.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu + 8H_2O$	Gefunden
H_2O 22.74	22.55 pCt.

Das Sulfamid, wie das Trinitro- und das Tribromderivat entsprechen Jacobsen's (loc. cit.) Beschreibung.

Aethylparaxylenol, erhalten durch Schmelzen des sulfonsauren Kaliums mit Kalihydrat, wurde durch wiederholte Destillation gereinigt. Es siedete bei 245° und erstarrte nur schwierig zu concentrisch gruppirten, strahligen Massen. Nach mehrmaliger Umkrystalli-

cation aus Petroleumäther lag der Schmelzpunkt bei 37°. Eisenchlorid giebt in wässeriger Lösung keine, in alkoholischer eine intensiv grüne Färbung.

Oxyisoxylylsäure. Bei andauerndem Schmelzen des äthyl-*p*-xyloloulfonsauren Kaliums mit Kalihydrat wurden kleine Mengen einer in feinen Nadeln krystallisirenden Oxysäure erhalten, deren Schmelzpunkt bei 140—142° lag, und die in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blau-violette Färbung gab. Sie scheint letzterer Reaction und ihrem Schmelzpunkte nach zweifelsohne identisch zu sein mit der Säure $C_6H_2 . \overset{1}{C}OOH . \overset{2}{O}H . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{C}H_3$, welche von Gunter[1]) neben zwei anderen, Eisen nicht bläuenden Säuren beim Schmelzen von Bromxylylsäure mit Kalihydrat erhalten wurde, und der Gunter eine intensive Blaufärbung mit Eisenchlorid und den Schmelzpunkt 144° zuschreibt. Gleichfalls identisch scheint mit dieser Säure die von Oliveri[2]) aus Paraxylenol, Natrium und Kohlensäure erhaltene *p*-Xyletinsäure vom Schmelzpunkt 137° zu sein, die gleichfalls die Eisenreaction zeigt.

Demnach würde das beschriebene Phenol die Constitution $C_6H_2 . \overset{1}{C}_2H_5 . \overset{2}{O}H . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{C}H_3$ und die Sulfonsäure des Aethylparaxylols die Constitution $C_6H_2 . \overset{1}{C}_2H_5 . S\overset{2}{O}_3H . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{C}H_3$ haben.

Oxydation des Aethyl-*p*-xylols. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wurde eine in schönen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 132° krystallisirende Säure erhalten, die identisch ist mit der zuerst von Jacobsen[3]) und später von Claus und Wollner[4]) auf anderen Wegen dargestellten Isoxylylsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}OOH . \overset{4}{C}H_3$. Bei der Destillation der Salze mit Kalk liefert sie Paraxylol, das durch das Erstarren in der Kälte und das bei 139° schmelzende Trinitroproduct nachgewiesen wurde.

C. Aethylorthoxylol, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}_2H_5$.

Der Siedepunkt des reinen Kohlenwasserstoffes liegt bei 187—188°. Er wird bei —20° noch nicht fest. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn schon in der Kälte leicht zur Sulfonsäure, die sich auf Zusatz von wenig Wasser in tafelförmigen Krystallen ausscheidet.

Sulfonsaures Baryum. Das Salz ist in kaltem wie in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Weisse Blättchen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1608.
[2]) Gazzetta Chimica Italiana, XII, 166.
[3]) Diese Berichte XIV, 2111.
[4]) Diese Berichte XVIII, 1858.

0.5644 g Salz verloren bei 110° 0.0484 g Wasser.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	8.75	8.58 pCt.

Baryumbestimmung:

0.4201 g wasserfreies Salz gaben 0.1748 g Baryumsulfat, entsprechend 0.1028 g Baryum.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$		Gefunden
Ba	24.34	24.47 pCt.

Sulfonsaures Natrium. Kleine, weisse Blättchen, selbst in kaltem Wasser leicht löslich.

0.5305 g Salz verloren 0.0520 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{13}SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H_2O	10.26	9.81 pCt.

Das Sulfamid wurde von Jacobsen (loc. cit.) dargestellt und konnte ich dessen Angaben bestätigen.

Das Trinitroderivat des Aethyl-*o*-xylols krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 121°.

Das Tribromproduct ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus diesem in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 93°.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht der Kohlenwasserstoff in die Paraxylylsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}OOH$, vom Schmelzpunkt 163° über. Bei der Destillation ihres Calciumsalzes mit Kalk ging Orthoxylol über.

II. Einwirkung von Bromäthyl und Aluminiumchlorid auf Metaxylol.

250 g reines Metaxylol und 250 g Aethylbromid wurden mit 50 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaction begann sofort. Nach 48stündiger Einwirkung bei einer Temperatur von 40° wurde unterbrochen, das Reactionsgemisch in bekannter Weise behandelt und der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging zunächst viel unverändertes resp. zurückgebildetes Metaxylol über, dann von 175—200° ein ungefähr gleiches Quantum. Höher siedende Kohlenwasserstoffe waren nur in geringer Menge entstanden. Aus der zweiten Portion wurden circa 100 g zwischen 182 und 186° siedenden Aethylxylols gewonnen.

Da das so gewonnene Product unzweifelhaft ein Gemenge verschiedener Isomeren sein musste, so wurde aus einer Probe das Sulfamid dargestellt und sofort das Auftreten zweier Krystallformen constatirt: derbe, centimetergrosse Prismen neben langen, spiessigen Nadeln. Eine Trennung der Bestandtheile des gesammten Reactionsgemenges durch fractionirte Krystallisation der Sulfonsäuren oder von deren Salzen gelang nicht. Sie wurde demnach, wenn auch nur sehr schwierig, durch die Sulfamide bewerkstelligt.

A. Die eben beschriebenen, dem Gewicht nach etwa 1/3 der Gesammtmenge betragenden, büschelig gruppirten Nadeln wurden durch Auslesen von den Prismen getrennt. Ihr Schmelzpunkt lag nach wiederholter Reinigung bei 126°. Aus diesem Sulfamid wurde im Druckrohr mit verdünnter Salzsäure der Kohlenwasserstoff abgesprengt. Derselbe siedete nach Rectification bei 188°. Er erstarrt in der Kältemischung nicht. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure lieferte er eine Säure, die wohlausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 164° zeigte, also sehr annähernd den Schmelzpunkt der Mesitylensäure (166°), mit der die Säure auch in der Krystallform übereinstimmte. Die Identität der beiden Säuren wurde bewiesen durch die Bildung von Metaxylol bei der Destillation des Calciumsalzes mit Kalk und dessen bei 176° schmelzendes Trinitroproduct.

Es kommt demnach dem vorliegenden Aethyl-*m*-xylol die Constitution zu: $C_6H_3 . C\overset{1}{H}_3 . C\overset{3}{H}_3 . C_2\overset{5}{H}_5$. Derselbe Kohlenwasserstoff ist früher bereits auf anderen Wegen dargestellt worden: von Jacobsen[1]) durch Condensation von Methyläthylketon mit Schwefelsäure neben Methyldiäthylbenzol, ferner von Wroblewsky[2]) aus dem symmetrischen Monobromxylol mit Bromäthyl und Natrium. Vielleicht hat auch Holtmeyer[3]), der bei der Condensation von käuflichem Aceton mit Salzsäure neben Mesitylen einen bei 195° siedenden Kohlenwasserstoff erhielt, in letzterem Körper dieses Aethylxylol unter Händen gehabt.

Das symmetrische Aethylxylol löst sich bereits in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure. Zusatz von wenig Wasser scheidet die Sulfonsäure ölig ab.

Sulfonsaures Baryum. In kaltem wie heissem Wasser schwer löslich, scheidet es sich in kleinen, weissen Blättern ab. Es ist wasserfrei.

Baryum-Bestimmung:

0.7462 g Substanz gaben 0.3040 g Baryumsulfat, entsprechend 0.1788 g Baryum.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$		Gefunden
Ba	24.34	23.96 pCt.

Sulfonsaures Kalium. In Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt es in kleinen, flachen Nadeln.

Krystallwasserbestimmung:

1.3618 g Salz erlitten einen Verlust von 0.1655 g.

Ber. für $C_{10}H_{13}SO_3K + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	12.50	12.23 pCt.

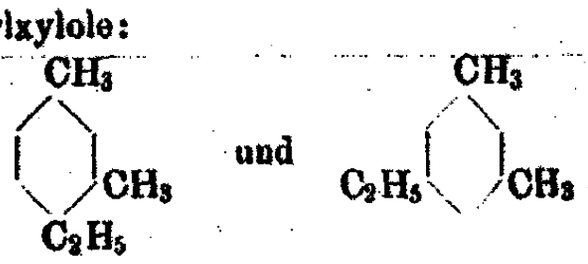
---

[1]) Diese Berichte VII, 1432.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **192**, 217.
[3]) Zeitschrift für Chemie **10**, 689.

Das Sulfamid hat die oben beschriebenen Eigenschaften. Es ist in kaltem Alkohol leicht löslich. Schmp. 126°.

B. Der andere Theil des Sulfamids war in grossen Prismen krystallisirt, die anfangs den Schmp. 122—123° zeigten. Es zeigte sich jedoch bald, dass noch Theile des anderen Sulfamids der Substanz anhafteten, die nur durch sehr oft wiederholte Umkrystallisation aus heissem Alkohol entfernt werden konnten. Das nunmehr einheitliche Sulfamid schmolz bei 148°, zeigte mithin denselben Schmelzpunkt, wie das Sulfamid des Aethylmetaxylols $CH_3 : CH_3 : C_2H_5 = 1 : 3 : 4$. Eine genauere Untersuchung des aus dem Sulfamid abgesprengten Kohlenwasserstoffs und seines Oxydationsproductes, der Xylylsäure, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}OOH$ (Schmp. 125°), ergab in der That die vollständige Identität beider Körper.

Es entstehen demnach bei der Friedel-Crafts'schen Synthese die beiden Aethylxylole:



Rostock. Universitäts-Laboratorium.

---

147. Albert Neumann: Ueber einige substituirte Phtalimide und deren Ueberführung in die entsprechenden primären Amine.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXVII.]

(Eingegangen am 31. März.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten[1]) über die Einwirkung von Phtalimidkalium auf Halogenverbindungen theile ich folgende Untersuchungen mit, welche ich auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel angestellt habe.

I. Phtalimidkalium und Desylbromid.

Desylphtalimid, $C_6H_5 . CO . CH . (N : C_8H_4O_2) . C_6H_5$.

Das als Ausgangsmaterial dienende Desylbromid $C_6H_5 . CO . CHBr . C_6H_5$ wird aus Brom und Desoxybenzoïn bereitet[2]). Letz-

[1]) Diese Berichte XX, 2224, 2869; XXI, 556, 576, 2669, 2684, 2700; XXII, 3259, 3335; XXIII, 337.

[2]) Diese Berichte XXI, 1355. Ann. Chem. Pharm. 155, 63.

teres stellt man am zweckmässigsten nach der von Victor Meyer und L. Oelkers verbesserten Zinin'schen Methode dar[1]).

20 g Desylbromid und 14 g Phtalimidkalium, beides gut getrocknet, werden mit einander innig verrieben und auf 100° erhitzt. Es entsteht zuerst ein orangefarbener Brei, welcher nach etwa einstündigem Erhitzen steinhart wird. — Ist das angewendete Bromid nicht ganz rein, so wird die Masse überhaupt nicht fest, sondern verharzt zum grössten Theil und nimmt eine tiefrothe Färbung an. — Das Reactionsproduct wird durch Auskochen mit heissem Wasser und Verreiben mit verdünnter Natronlauge vom Phtalimid und Bromkalium befreit und alsdann aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise kleine, schwach gelbe, in Alkohol nahezu unlösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 157—158°.

Die Analyse ergab die für Desylphtalimid berechneten Zahlen:

	Berechnet für $C_{22}H_{15}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.
C	77.41	77.27	77.21	— pCt.
H	4.40	4.79	4.42	— »
N	4.11	—	—	4.61 »

Desylphtalaminsäure, $C_6H_5 . CO . CH(C_6H_5) . NH . C_6H_4 . CO_2H$.

Gleiche Moleküle von Desylphtalimid und Natriumhydrat in Wasser werden auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Nach starkem Verdünnen mit Wasser fällt man durch Zusatz von Salzsäure unter fortwährendem Umrühren die Desylphtalaminsäure als krystallinischen Niederschlag aus. Aus concentrirten Lösungen dagegen erhält man harzige, zusammenklebende Massen. Die Säure schmilzt bei 168° unter Aufschäumen; aus Alkohol umkrystallisirt zeigt sie keinen constanten Schmelzpunkt. Sie wurde daher durch Auflösen in Ammoniak, Niederschlagen mit verdünnter Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser gereinigt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{22}H_{17}NO_4$	Gefunden I.	II.
C	73.53	72.93	— pCt.
H	4.74	5.08	— »
N	3.90	—	— »

Das Silbersalz der Säure wird erhalten, indem man einen Ueberschuss von Säure mit Ammoniak zusammenreibt, von der ungelösten Säure abfiltrirt und die Lösung mit Silbernitrat versetzt.

[1]) Diese Berichte XXI, 1266.

Das Salz fällt als schwammige Masse aus, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird. Es wurde im dunklen Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hatte aber trotzdem an der Oberfläche eine rothbraune Färbung angenommen. Die Silberbestimmung ergab:

Ber. für $C_{28}H_{16}NO_4Ag$	Gefunden
Ag 23.17	22.96 pCt.

Spaltung der Desylphtalaminsäure mittelst Salzsäure.

Man kocht Desylphtalaminsäure mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler, wobei die Substanz allmählich in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich die Phtalsäure sammt dem in Salzsäure unlöslichen Chlorhydrat der neuen Basis aus. Man verdünnt deshalb mit Wasser, lässt völlig erkalten und filtrirt. Das eingedampfte Filtrat wird mit wenig Wasser aufgenommen, von eventuell noch abgeschiedener Phtalsäure abfiltrirt und zu der concentrirten Lösung etwa die dreifache Menge rauchender Salzsäure hinzugegeben, wonach sich ein Brei von Desylaminchlorhydrat in weissen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 210° abscheidet. Dieselben wurden nun zur Analyse im Vacuum getrocknet; es zeigte sich jedoch, dass sie nach dem Trocknen nicht mehr völlig wasserlöslich waren. Der in Wasser unlösliche Theil wurde deshalb abfiltrirt und die Lösung wie vorher behandelt. Aber wiederum war das Salz nach dem Trocknen nicht mehr völlig in Wasser löslich. Wahrscheinlich tritt während des Trocknens eine geringe Zersetzung ein, was auch durch die Analysen bestätigt wurde, da dieselben trotz mehrfacher Wiederholung keine übereinstimmenden Zahlen ergaben:

Ber. für $C_{14}H_{14}NOCl$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	67.87	65.75	66.74	65.98	—	pCt.
H	5.66	5.59	5.55	5.52	—	»
N	5.66	—	—	—	4.94	»

Auch die freie Basis, $C_6H_5.CH(NH_2).CO.C_6H_5$, ist eine leicht zersetzliche Substanz; versetzt man nämlich die Lösung des Salzes mit Ammoniak, so erstarrt sie zu einem weissen Krystallbrei. Derselbe wurde nach dem Auswaschen in's Vacuum gebracht; dabei färbte er sich aber schon nach kurzer Zeit oberflächlich braun und erwies sich sodann nicht mehr völlig in Salzsäure löslich, es hinterblieb vielmehr ein gelbes Pulver[1]).

[1]) Kocht man die frisch gefällte Base mit Wasser, so verwandelt sie sich zum Theil in ein zähes, rothes Harz, zum Theil geht sie in Lösung. Letztere erstarrt beim Erkalten zu einem Brei haarfeiner Nadeln. Diese Krystalle lösen sich in siedendem Wasser nicht mehr völlig auf, lassen vielmehr ein gelbes Pulver zurück; als man sie mit kalter verdünnter Salzsäure über-

Beständig dagegen erwiesen sich das Platindoppelsalz und das Pikrat, deren Analysen erkennen lassen, dass die hier zu Grunde liegende Basis in der That die Zusammensetzung des Desylamins besitzt.

Das Desylaminchloroplatinat entsteht, wenn man die filtrirte und concentrirte Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid und etwas Salzsäure versetzt. Es bilden sich gelbbraune Krystalle, welche bei 192—193° unter Aufschäumen zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{28}H_{28}N_2O_2PtCl_6$		Gefunden I.	II.	III.	
C	40.42	40.34	—	—	pCt.
H	3.37	3.58	—	—	»
N	3.37	—	3.38	—	»
Pt	23.35	—	—	23.68	»

Das Pikrat, $C_{14}H_{13}NO, C_6H_3N_3O_7$, fällt, wenn man die filtrirte Lösung des Chlorhydrats mit Pikrinsäurelösung versetzt, in gelben, schwer löslichen Krystallen aus. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_4O_8$		Gefunden
N	12.73	13.1 pCt.

Erich Braun[1]) hat kürzlich durch Reduction des Benzilmonoxims mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Base erhalten, deren Analysen keine sichere Entscheidung gestatteten, ob $C_6H_5.CHOH.CH(NH_2).C_6H_5$ oder $C_6H_5.CO.CH(NH_2).C_6H_5$ vorlag. Vergleicht man nun die über diesen Körper gemachten Angaben — die leichte Zersetzlichkeit der freien Basis, den Schmelzpunkt des Chlorhydrats bei 207 bis 209° und die Schwerlöslichkeit dieses Salzes in Salzsäure — mit obigen Resultaten, so scheint der Schluss berechtigt, dass beide Körper identisch sind und dass also die von Braun erhaltene Basis ebenfalls Desylamin, $C_6H_5.CO.CHNH_2.C_6H_5$, ist, was der genannte Forscher bereits selber als sehr wahrscheinlich hingestellt hat.

---

gess, die Lösung abfiltrirte, das Filtrat auf dem Wasserbade eindampfte, die dabei verbliebene weisse Salzmasse mit kaltem Wasser aufnahm, und die filtrirte Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzte, schieden sich farblose, mikroskopische Nädelchen ab, welche nach dem Trocknen nahezu die richtigen Werthe für Desylaminchlorhydrat ergaben:

Ber. für $C_{14}H_{13}NO.HCl$		Gefunden
C	67.87	67.75 pCt.
H	5.66	5.90 »
Cl	14.34	14.41 »

Gabriel.

[1]) Diese Berichte XXII. 556.

II. Phtalimidkalium und Isoamylbromid.

Isoamylphtalimid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2N:C_8H_4O_2$.

15 g käufliches Isoamylbromid werden mit 18 g Phtalimidkalium im Einschlussrohr — am zweckmässigsten mit einem Mischdraht — innig mit einander gemengt und 2—3 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Das Reactionsproduct, ein brauner Brei, wird mit siedendem Wasser aus dem Rohr gespült und einige Zeit gekocht, wobei ein braunes Oel an die Oberfläche steigt.

Nach dem Erkalten setzt man Schwefelkohlenstoff hinzu und mischt das Ganze ordentlich durch einander. Dabei wird das Oel vom Schwefelkohlenstoff gelöst, während das als Nebenproduct auftretende Phtalimid zurückbleibt. Man filtrirt von letzterem ab und scheidet im Filtrat die Schwefelkohlenstofflösung von der wässerigen Schicht. Letztere hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, welches bei 307—308° als wasserhelle Flüssigkeit destillirt. In eine Kältemischung gestellt, erstarrt es krystallinisch. 15 g Bromid gaben auf diese Weise 13 g Isoamylphtalimid (60 pCt. Ausbeute).

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	71.88	72.09	—	pCt.
H	6.92	7.08	—	»
N	6.46	—	6.90	»

Isoamylphtalaminsäure, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2NHCOC_6H_4CO_2H$.

Gleiche Moleküle Isoamylphtalimid und wässeriges Natriumhydrat werden in einem Kolben bis zur völligen Lösung erhitzt und dann mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch die neue Säure als weisser, schön krystallisirter Niederschlag ausfällt. Schmelzpunkt 114 bis 115°.

Das **Silbersalz**, in analoger Weise wie das desylphtalaminsaure Silber dargestellt, ergab folgende Zahl:

Berechnet für $C_{13}H_{16}NO_3Ag$		Gefunden
Ag	31.58	31.18 pCt.

Um **Isoamylamin**, $C_5H_4NH_2$, zu erhalten, löst man das Isoamylphtalimid in Natronlauge auf, übersättigt stark mit Salzsäure und dampft das Ganze etwa auf die Hälfte ein. Dabei spaltet sich die entstandene Isoamylphtalaminsäure in Isoamylamin und Phtalsäure. Die Flüssigkeit wird alkalisch gemacht und mit Dampf abgeblasen; die Destillate liefern nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Eindampfen salzsaures *i*-Amylamin, welches durch das Platinsalz identificirt wurde:

Ber. für $C_{10}H_{28}N_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	33.28	33.22 pCt.

BIBLIOTHÈQUE DES FACULTÉS DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

III. Phtalimidkalium und Isobutylbromid.

Isobutylphtalimid, $(CH_3)_2CH.CH_2N:C_8H_4O_2$. 15 g Isobutylbromid werden mit 20 g Phtalimidkalium im Einschlussrohr mittelst Mischdraht innig vermengt und 3—4 Stunden bei etwa 210° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit siedendem Wasser herausgespült und dann gekocht, wobei sich ein Oel abscheidet, das beim Erkalten erstarrt. Die Masse wird abgewaschen, bei 100° getrocknet und destillirt. Bei 293—295° geht eine wasserklare Flüssigkeit über, welche in der Kälte zu einem weissen, krystallinischen Kuchen gesteht. Um denselben von geringen Mengen beigemischten Phtalimids zu befreien, wird er mit Schwefelkohlenstoff gekocht und filtrirt. Beim Verdunsten der Lösung bleibt *i*-Butylphtalimid in grossen, wasserhellen Blättchen vom Schmelzpunkt 93° zurück.

Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$		Gefunden I.	II.
C	70.94	70.69	— pCt.
H	6.41	6.77	— »
N	6.90	—	6.95 »

Die Isobutylphtalaminsäure entsteht in analoger Weise wie die Isoamylphtalaminsäure, ist jedoch viel löslicher und daher nur schwer von dem entstandenen Chlornatrium zu trennen. Sie lässt sich in derselben Weise, wie beim Amylamin angegeben worden ist, in *i*-Butylamin zerlegen. Das Platinsalz der Base ergab:

Ber. für $C_8H_{24}N_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	35.01	35.38 pCt.

IV. Phtalimidkalium und Allylbromid.

Allylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH:CH_2$. 25 g Allylbromid werden mit 38 g Phtalimidkalium im Einschlussrohr innig mit einander vermengt und etwa 2—3 Stunden bei 150° erhitzt. Das Reactionsproduct ist in der Kälte eine steinharte Masse. Die weitere Behandlung geschieht in derselben Weise, wie es beim Isobutylphtalimid vorher beschrieben ist. Das so erhaltene Allylphtalimid krystallisirt in glänzenden, weissen Krystallen, destillirt bei 295° und wurde durch seinen Schmelzpunkt, welcher bei 70° liegt, mit dem von Wallach und Kamenski[1]) dargestellten Imid identificirt. Die Ausbeute beträgt ca. 50 Procent der Theorie.

Um aus dem Allylphtalimid das Allylamin zu erhalten, verfährt man ebenso, wie bei der Ueberführung des Isoamylphtalimids in Isoamylamin.

Aus dem Allylphtalimid, als einer ungesättigten Verbindung, wurden folgende Additionsproducte gewonnen.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 171.

1) Durch Chlor. Allylphtalimid wird in Chloroform gelöst und in die Lösung Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Verjagen des Chloroforms auf dem Wasserbade bleibt ein Oel zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die aus Alkohol umkrystallisirten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 93° sind der Analyse zufolge Dichlorpropylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2CHCl.CH_2Cl$.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2Cl_2$	Gefunden I.	II.	
C	51.17	51.34	—	pCt.
H	3.49	3.83	—	»
Cl	27.51	—	27.18	»

2) Durch Brom. 2 g Allylphtalimid werden in Chloroform oder auch in Alkohol gelöst und die Lösung tropfenweise mit 1.8 g Brom versetzt. Die farblose Lösung wird zur Krystallisation eingedampft, wobei man centimeterlange, prismatische Säulen vom Dibrompropylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_2Br$, gewinnt.

Schmelzpunkt 113—114°.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2Br_2$	Gefunden I.	II.	
C	38.05	38.16	—	pCt.
H	2.59	3.08	—	»
Br	46.12	—	46.08	»

3. Durch Salpetrigsäure. In eine Lösung von 5 g Allylphtalimid in 20 ccm Benzol wird salpetrige Säure geleitet, wie sie sich beim Erhitzen von Arsenigsäure und roher Salpetersäure entwickelt. Während der Operation hat man für genügende Abkühlung Sorge zu tragen, da die Reaction sich sonst bis zum Sieden des Benzols steigern würde. In kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit blaugrün und ein dicker Krystallbrei fällt zu Boden. Nach einer halben Stunde unterbricht man die Gasentwicklung und lässt das Benzol zur Hälfte verdunsten. Sodann filtrirt man die ausgeschiedenen Krystallmassen ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet dieselben im Vacuum. Die intensiv blau gefärbte Substanz verliert beim Trocknen die Farbe und wird gelblich weiss, ist aber so unbeständig, dass sie durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden kann. Als man sie nämlich aus heissen Lösungsmitteln umkrystallisiren wollte, zerfiel sie unter Abspaltung nitröser Gase. Auch beim Schmelzen zerfällt die Substanz: sie sintert bei ca. 130° und beginnt bei 135° unter Aufschäumen und Entwickelung von braunen Dämpfen zu einer trüben Flüssigkeit zu schmelzen, welche erst bei etwa 145° völlig klar wird.

Die Analyse des vacuumtrockenen Productes führte denn auch zu keiner Formel, welche in einfacher Beziehung stand zu derjenigen des Ausgangsmaterials, sondern ergab Zahlen, welche in der Mitte liegen zwischen den Werthen, die sich für Additionsproducte von 1 Molekül Allylphtalimid mit 2 NO_2 resp. mit 1 HNO_3 berechnen:

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	
	I.	II.	$+ N_2O_4$	$+ HNO_3$
C	50.17	49.50	47.31	52.8 pCt.
H	3.85	4.08	3.22	4.0 »
N	13.50	13.53	15.05	11.2 »

Dagegen ist die Verbindung, welche nach der Zersetzung der Substanz mittelst verdünnten Eisessigs auskrystallisirt, beständig und einheitlich; sie besteht aus kleinen, weissen Krystallblättchen, welche bei 172—173° schmelzen und ergab folgende Analysenzahlen, welche zu der an zweiter Stelle angeführten Formel $C_{11}H_9NO_2 + HNO_3 = C_{11}H_{10}N_2O_5$ führen:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_5$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	52.8	52.42	52.91	—	—	pCt.
H	4.0	4.45	4.46	—	—	»
N	11.2	—	—	11.18	11.24	»

Diese Formel $C_{11}H_{10}N_2O_5$ unterscheidet sich also von der des Allylphtalimids um einen Mehrgehalt von HNO_3. Man hat daher für den Körper die Constitution $C_8H_4O_2 : N . CH_2 . C_2H_3(OH)(NO_2)$ oder $C_8H_4O_2 : N . CH_2 . C_2H_4(O . NO_2)$ anzunehmen; es muss indess unentschieden bleiben, in welcher Weise die Anlagerung der Atome an das Imid stattgefunden hat. Versuche zur Entscheidung dieser Verhältnisse blieben resultatlos, da die Substanz beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien unter Abgabe von salpetriger Säure tiefer zerlegt wurde. — Die Bildung des eben genannten Additionsproductes erinnert an Beobachtungen ähnlicher Art, welche Gabriel bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzalphtalimidin [1]), $C_6H_4\langle \overset{C=CH.C_6H_5}{CO} \rangle NH$, gemacht hat: er fand nämlich, dass unter Anderem eine Verbindung entstand, welche sich vom Ausgangsmaterial um einen Mehrgehalt der Elemente der Salpetersäure unterschied und anscheinend nach folgender Gleichung gebildet war:

$$C_6H_4\langle \overset{C=CHC_6H_5}{CO} \rangle NH + 2\,NO_2 = C_6H_4\langle \overset{C(NO_2).CH(NO_2)C_6H_5}{CO} \rangle NH ;$$

$$C_6H_4\langle \overset{C(NO_2)CH(NO_2)C_6H_5}{CO} \rangle NH + HOH = HNO_2 + C_6H_4\langle \overset{C(OH)CH(NO_2)C_6H_5}{CO} \rangle NH$$

(Oxynitrobenzylphtalimidin).

[1]) Diese Berichte XVIII, 1261 und 2442.

Im Hinblick auf diese Beobachtungen könnte man schliessen, dass der bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Allylphtalimid zuerst entstehende Körper Dinitropropylphtalimid darstellt, welches dann durch Spuren Wassers unter Entwicklung von salpetriger Säure in Oxynitropropylphtalimid übergehen könnte, gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_2H_3(NO_2)_2 \\ | \\ CH_2 . N : C_8H_4O_2 \end{array} + HOH = HNO_2 + \begin{array}{l} C_2H_3(OH)(NO_2) \\ | \\ CH_2 . N : C_8H_4O_2 \end{array}$$

V. Phtalimidkalium und Methylenjodid.

10 g (1 Molekül) Methylenjodid werden mit 13 g (2 Moleküle) Phtalimidkalium innig mit einander verrieben und in einem Kolben mit Steigrohr im Schwefelsäurebad auf 175—180° erhitzt. Alsbald erfüllen violette Dämpfe von Jod den Kolben, während die am Boden befindliche, anfangs weisse Substanz sich zu bräunen beginnt. Ist die Masse ganz braun und zu einem Syrup zerflossen, der in der Kälte erstarrt, so unterbricht man die Operation. Das Reactionsproduct wird zunächst mit Wasser gekocht, wobei die Schmelze zerbröckelt, sodann wird Wasserdampf durchgeleitet, um etwa überschüssiges Methylenjodid fortzutreiben. Darauf filtrirt man, wäscht mit verdünnter Natronlauge und dann mit heissem Wasser und krystallisirt die zurückbleibende Substanz aus kochendem Eisessig um, bis die hellbraunen Krystalle den Schmelzpunkt bei 226° haben. Der Analyse zufolge ist der Körper Methylendiphtalimid, $CH_2:(N:C_8H_4O_2)_2$.

	Berechnet für $C_{17}H_{10}N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für Phtalimid
C	66.66	66.49	—	65.31 pCt.
H	3.28	3.82	—	3.40 »
N	9.15	—	9.32	9.52 »

Der Körper unterscheidet sich vom Phtalimid, dem er im Schmelzpunkt und in der Zusammensetzung sehr nahe kommt, durch seine Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien.

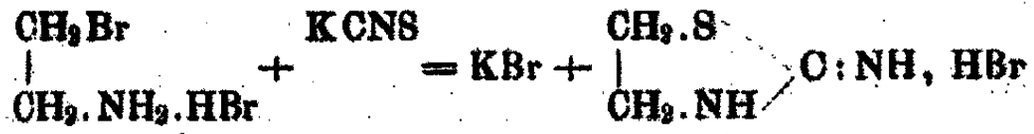
Bei der Spaltung des Methylendiphtalimids mit Salzsäure wurden nur Phtalsäure, Salmiak und geringe Mengen eines Harzes beobachtet.

148. W. Baringer: Ueber einige ψ-Selenharnstoffe.

(Eingegangen am 31. März.)

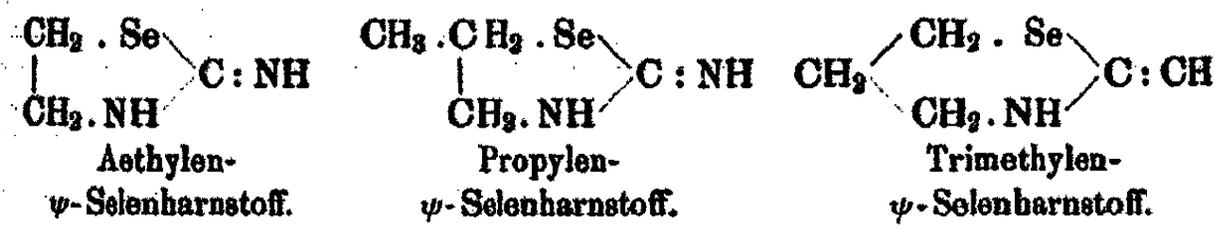
Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXVIII.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) hat Gabriel dargethan, dass bromwasserstoffsaures Bromäthylamin sich mit Rhodankalium nach der Gleichung



zu bromwasserstoffsaurem ψ-Aethylenthioharnstoff umsetzt. β- und γ-Brompropylamin zeigen ein ähnliches Verhalten[2]).

In der Absicht, analoge Selenverbindungen darzustellen, habe ich, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, die Bromhydrate der 3 genannten bromirten Basen mit Selencyankalium zusammengebracht: in allen diesen Fällen entstanden Bromhydrate von selenhaltigen Basen. Letztere konnten zwar angesichts ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht in freiem Zustand erhalten werden, und ihre Constitution liess sich durch die Untersuchung der Oxydationsproducte aus dem Grund nicht erweisen, weil die neuen Basen bei der Oxydation selenfreie Producte ergaben, während die schwefelhaltigen Basen beständig sind und bei der Oxydation Taurocarbaminsäuren liefern. Man wird indess kaum fehlgehen, wenn man die neuen Basen im Hinblick auf ihre Entstehungsweise als ψ-Selenharnstoffe anspricht und wie folgt formulirt:



Aethylen-ψ-Selenharnstoff. Propylen-ψ-Selenharnstoff. Trimethylen-ψ-Selenharnstoff.

1. Bromäthylaminbromhydrat und Selencyankalium.

Man dampft eine Lösung von 8 g Bromäthylaminbromhydrat und 5 g Selencyankalium auf dem Wasserbade zur Trockne ein, wobei sich geringe Mengen von Selen ausscheiden. Die grünliche, mit Bromkaliumkrystallen durchsetzte Masse enthält nicht mehr Selencyankalium, da eine Probe derselben auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr Selen ausfallen lässt. Das Product wird mit absolutem Alkohol aufgekocht und die Lösung vom Bromkalium heiss filtrirt. Beim Erkalten des Alkohols schiessen Nadeln an, welche sich bald röthlich färben. Nach

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1140.

[2]) Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 89; Ph. Hirsch, vergl. die Abhdlg. in diesem Hefte.

einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol schmilzt die Verbindung bei 170°; sie löst sich leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol und Eisessig und ist unlöslich in absolutem Aether. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Ber. für $C_3H_7N_2SeBr$	Gefunden I.	II.
C	15.65	16.41	16.33 pCt.
H	3.04	3.30	3.37 »
N	12.17	12.62	— »
Br	34.78	34.76	— »

Die Verbindung hat also, wie erwartet, die Zusammensetzung des **bromwasserstoffsauren Aethylen-ψ-Selenharnstoffs**, und ihr Verhalten zeigt, dass in der That das Bromhydrat einer selenhaltigen Base vorliegt.

Die freie Base scheidet sich als leicht veränderliches, erstarrendes Oel ab, wenn man die Substanz mit 33procentiger Kalilauge übergiesst.

Das **Pikrat** der selenhaltigen Base entsteht beim Versetzen des Bromhydrats mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure; es bildet derbe Nadeln, welche sich bei 220° unter Schwärzung und Schäumen zersetzen:

	Ber. für $C_9H_9N_5SeO_7$	Gefunden
C	28.57	28.87 pCt.
H	3.38	2.95 »

Das **Platindoppelsalz** wird erhalten durch Schütteln des Bromhydrats mit überschüssigem Chlorsilber und Versetzen der filtrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung mit Platinchlorid. Das Salz scheidet sich als hellgelber Krystallbrei aus, welcher aus mikroskopischen, in Wasser leicht löslichen Würfeln besteht:

	Ber. f. $(C_3H_6N_2Se)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	27.55	27.14 pCt.

Eigenthümlich ist das Verhalten der Base bei der Oxydation mit Bromwasser, welches untersucht wurde in der Hoffnung, event. zu einer der Taurocarbaminsäure $HSO_3.CH_2.CH_2.NH.COOH$ entsprechenden Selenverbindung zu gelangen, da die genannte Säure selber auf analogem Wege aus dem Aethylen-ψ-thioharnstoff erhalten worden ist[1]). Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt. — Man versetzt eine Lösung von 1.5 g Bromhydrat solange mit Bromwasser, bis die Färbung des Broms auch nach dem Erwärmen bestehen bleibt, dampft die Flüssigkeit alsdann auf dem Wasserbade ein, löst den zurückgebliebenen röthlichen Syrup in Wasser und filtrirt von dem abgeschiedenen Selen ab.

Aus der klaren, wässerigen Lösung werden durch pikrinsaures Natrium prächtige, gelbe, seidenglänzende Nadeln eines Pikrates gefällt.

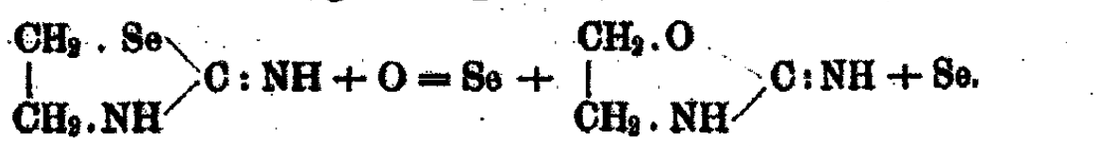
---

[1]) Gabriel, diese Berichte XXII, 1143; vgl. auch 2987.

Nach dem Schmp. 188—190° und nach der Analyse

	Ber. f. $C_9H_9N_5O_3$	Gefunden
C	34.28	34.80 pCt.
H	2.85	3.15 »

zu urtheilen, stimmt das Pikrat mit dem kürzlich beschriebenen Aethylen-ψ-harnstoffpikrat (Schmp. 185—186°) überein: die Oxydation scheint sich also wie folgt vollzogen zu haben:



2. γ-Brompropylaminbromhydrat und Selencyankalium.

8.5 g γ-Brompropylaminbromhydrat und 5.2 g Selencyankalium werden in Wasser gelöst und zur Trockne verdampft. Die von Bromkaliumkrystallen durchsetzte Masse kocht man mit absolutem Alkohol auf und filtrirt sie heiss. Beim Erkalten scheiden sich derbe, weisse Krystallnadeln aus, welche sich jedoch bald röthlich färben. Die aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 133—135°; sie ist leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und besteht der Analyse nach aus bromwasserstoffsaurem Trimethylen-ψ-Selenharnstoff:

	Ber. für $C_4H_9N_2SeBr$	Gefunden
C	19.67	20.34 pCt.
H	3.68	4.07 »
N	11.47	11.81 »

Das pikrinsaure Salz entsteht, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung des Bromhydrats mit pikrinsaurem Natrium versetzt. Es bildet kleine, concentrische Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 50—53° unter Zersetzung schmelzen:

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_5SeO_7$	Gefunden
N	17.85	17.87 pCt.

Das Platindoppelsalz stellt hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Krystallblättchen dar.

3. β-Brompropylaminbromhydrat und Selencyankalium.

Man löst äquivalente Mengen Selencyankalium und β-Brompropylaminbromhydrat in Wasser und erhitzt auf dem Wasserbade, bis eine Probe des Productes mit einer Säure versetzt nicht mehr eine Ausscheidung von Selen giebt. Die syrupöse Masse wird mit absolutem Alkohol ausgezogen und vom Bromkalium abfiltrirt. Da es nicht gelang, aus der alkoholischen Lösung Krystalle abzuscheiden, so wurde von der Darstellung des bromwasserstoffsauren Salzes Abstand genommen.

Dagegen gewinnt man leicht das pikrinsaure Salz des Propylen-ψ-Selenharnstoffs, $C_4H_8N_2Se, C_6H_3N_3O_7$, wenn man den Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, den Rückstand in Wasser löst und mit kalter wässriger Natriumpikratlösung versetzt. Das Salz bildet baumartig verzweigte Krystalle, welche bei 110° unter Zersetzung schmelzen:

Ber. für $C_{10}H_{11}SeN_5O_7$		Gefunden
C	30.61	31.26 pCt.
H	2.80	3.15 »
N	17.85	18.27 »

Das Platindoppelsalz, welches auf gewöhnliche Weise erhalten wird, bildet hellgelbe Krystallblättchen:

Ber. für $(C_4H_8SeN_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	26.50	27.27 pCt.

149. Eug. Bamberger und C. Burgdorf: Ueber Amidochrysen.

(Eingegangen am 31. März.)

Hr. R. Abegg theilt in dem uns soeben zugehenden Heft [1]) dieser Berichte mit, dass Versuche, das Nitrochrysen mit Zinn und Salzsäure, Zink- und Essigsäure oder Salzsäure zu reduciren, zu keinem Resultat führten. Erst die Anwendung von Jodwasserstoffsäure habe ihn zum Ziele gebracht.

Wir haben Amidochrysen schon vor einiger Zeit — gelegentlich einer analytischen Untersuchung des Chrysens — aus Nitrochrysen dargestellt, indem wir uns der üblichen Methode der Reduction mittels Zinn und Salzsäure bedienten. Die Base scheidet sich dabei in Form eines hübsch krystallisirten, schwer löslichen Zinndoppelsalzes ab, welches durch wässrige Natronlauge leicht zersetzt werden kann.

Wir werden über die Eigenschaften des Amidochrysens [2]) sowie anderer Derivate des Chrysens ausführlichen Bericht erstatten, sobald

[1]) Diese Berichte XXIII, 792.

[2]) Analytische Daten dieser Substanz, Eigenschaften, Umsetzungserscheinungen etc. finden sich in der (noch ungedruckten) Inaugural-Dissertation des Einen von uns und können im Augenblick nicht mitgetheilt werden, da ich hier in Meran, wo ich dies niederschreibe, meine Laboratoriumsnotizen nicht zur Hand habe.

der schon weit vorgeschrittene Abbau dieses Kohlenwasserstoffs, welcher mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft ist, bis zu Ende durchgeführt sein wird.

Das zur Darstellung der Amidoverbindung erforderliche Nitrochrysen haben wir nach einer von derjenigen E. Schmidt's etwas abweichenden Methode bereitet, welche recht gute Ausbeuten liefert.

---

150. A. Ladenburg: Ueber Benzolformeln.

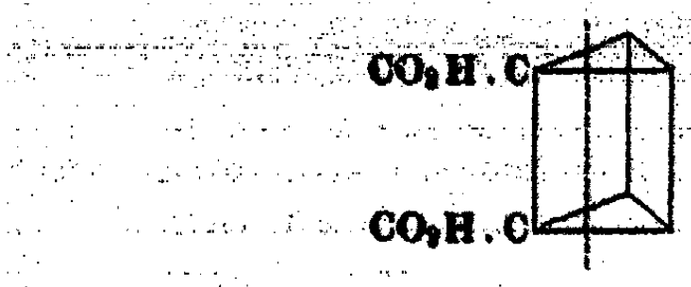
(Eingegangen am 31. März.)

Wenn ich auch nicht mit dem Festredner der Kekuléfeier darin einverstanden bin, dass das Hauptverdienst der Benzoltheorie in der Aufstellung der Benzolformel besteht, wenn ich im Gegentheil die Meinung habe, dass in dieser nur ein zeitlicher formeller Ausdruck für die der aromatischen Theorie zu Grunde liegenden Gedanken gefunden werden kann, so sind doch durch Baeyer diese Formeln so sehr in den Mittelpunkt des Interesses getreten, dass ich mit meinen Ansichten nicht zurückhalten darf.

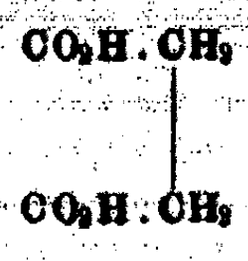
Wenn Baeyer in seiner Rede behauptet hat, dass er jeden Zweifel an der Unrichtigkeit der Prismenformel durch seine Versuche beseitigt habe, so befindet er sich in einem grossen Irrthum, und ich glaube, dies Jedem klar machen zu können.

Alle Deductionen Baeyer's, die früheren und die jetzigen, gehen von Thatsachen aus, welche die Bildung oder Zersetzung des Benzols oder seiner Abkömmlinge zum Gegenstand haben. Früher hat er geglaubt, aus der Entstehung der Dioxyterephtalsäure aus Bernsteinsäure die Unrichtigkeit der Prismenformel nachweisen zu können. Ich habe dies widerlegt. Jetzt findet er in der Verwandlung der Phtalsäure in Adipinsäure den endgültigen Beweis gegen die Zulässigkeit der Prismenformel.

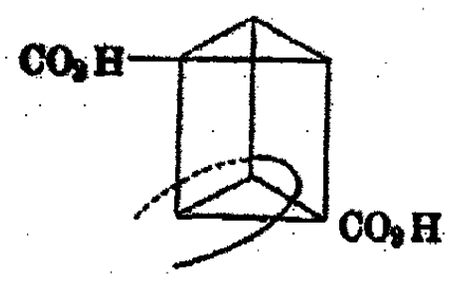
Sucht man sich unbefangen von der Zusammengehörigkeit der Bernsteinsäure mit der Terephtalsäure einerseits und der Adipinsäure mit der Phtalsäure andererseits Rechenschaft zu geben, so liegt der Zusammenhang gerade bei der Prismenformel offen zu Tage, während das Gegentheil für die Sechseckformel gilt.



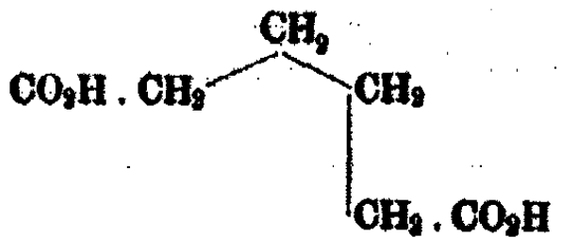
Terephtalsäure



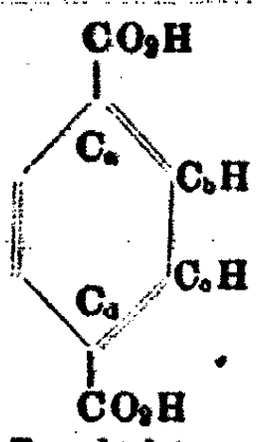
Bernsteinsäure



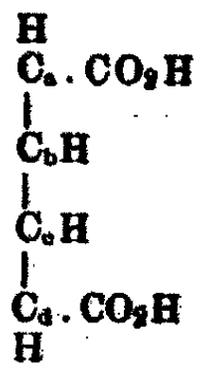
Phtalsäure



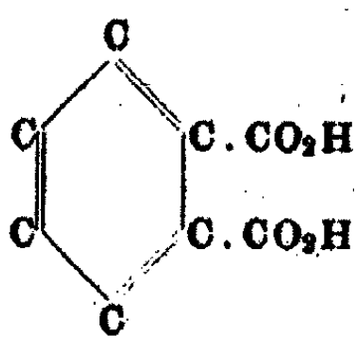
Adipinsäure



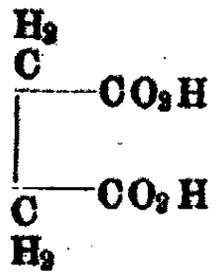
Terephtalsäure



Adipinsäure



Phtalsäure



Bernsteinsäure.

Anders freilich wird das Urtheil, wenn man die Bildungsweise der Terephtalsäure im Einzelnen verfolgt und dabei die heutigen Vorstellungen und Anschauungen der Structurchemie zu Grunde legt. Ich gebe zu, dass dann Kekulé's Sechseck in einfacherer Weise als die Prismenformel den Thatsachen Rechnung trägt, wie ich dies auch schon früher anerkannt habe [1]). Vielleicht gilt das auch von der Verwandlung der Phtalsäure in Adipinsäure, doch muss das Urtheil darüber vorbehalten bleiben, bis die Thatsachen genau bekannt sind.

Vorläufig will ich aber anerkennen, dass Baeyer durch seine »schwierigen und langwierigen« Untersuchungen ernste Bedenken gegen die Prismenformel zu Tage förderte. So schwerwiegend aber, wie der Vorwurf, den ich selbst schon vor 14 Jahren gegen diese Formel erhob, indem ich zeigte, dass sie eine anschauliche Darstellung des Naphtalins u. s. w. nicht zulasse, sind jene Bedenken nicht, und nach meiner Ansicht hat sich also die Sachlage, die Benzolformel betreffend, durch Baeyer's Arbeiten nicht wesentlich verändert.

---

[1]) Diese Berichte XX, 62.

Trägt aber Baeyer dieser Sachlage auch nur im mindesten Rechnung, hat er jemals die Gründe, die vor seinen Untersuchungen für oder gegen die eine oder andere Formel vorgebracht wurden, discutirt? Er hat sie nicht einmal erwähnt. Und doch ist darunter ein Argument, das unwiderlegt, heute eine noch grössere Bedeutung gewonnen hat, als damals, als ich es vor 20 Jahren aussprach.

Das Kekulé'sche Sechseck setzt mehr als 3 isomere Bisubstitutionsderivate voraus, was den Thatsachen widerspricht, während in dieser Hinsicht die Prismenformel durchaus auf dem Boden der Thatsachen steht. Der Einwand, der seiner Zeit dagegen von Kekulé erhoben wurde, darf jetzt, wo die Valenz als eine gerichtete Kraft erkannt ist, als beseitigt angesehen werden.

Nun sind aber die Gründe, die dadurch für die Prismenformel und gegen das Sechseck zu Tage treten, quantitativ zahlreicher und qualitativ ganz andrer Art, als die oben gegen die Prismenformel geltend gemachten Bedenken.

Sie sind quantitativ viel zahlreicher als jene, da die Anzahl Bisubstitutionsproducte des Benzols Legion ist und niemals eine Ausnahme jener Regel, wonach nur 3 isomere Formen existiren, mit Sicherheit beobachtet wurde.

Sie sind qualitativ von andrer Art, denn es handelt sich hier nicht um einfachere oder complicirtere Anschauungen gewisser chemischer Reactionen, sondern es handelt sich um die einfachsten Gesetze der Logik, die eine Discussion überhaupt nicht zulassen.

Wenn man auch im Benzol den Kohlenstoff als 4 werthig ansieht, und dazu ist man gezwungen, solange man auf dem Boden der Valenz- und Structurlehre steht, von der aus allein eine Discussion der Benzolformeln möglich ist, solange müssen die 2 Orthostellungen des Benzols im Benzolsechseck als verschieden angesehen werden. All' unser Erkennen und Erklären der Isomerien (abgesehen von molecularen oder stereochemischen Vorstellungen) beruht auf den verschiedenen Bindungsverhältnissen der Atome und stets betrachten wir es als eine isomeriebedingende Verschiedenheit, ob 2 Wasserstoffatome ersetzt werden, die an direct oder indirect mit einander gebundenen Kohlenstoffatomen stehen. Und da sollte es gleichgültig sein, ob die 2 Kohlenstoffatome durch einfache oder doppelte Bindungen gehalten werden? Wenn überhaupt doppelt gebundener Kohlenstoff einen Sinn hat, so muss jedenfalls die Bedeutung von der des einfach gebundenen verschieden sein.

Da nun jetzt, nachdem auch Baeyer mit mir darin einverstanden ist, dass alle andern Benzolformeln unzutreffend sind, nur noch die 2 Formeln übrig bleiben, von denen ich schon im Jahre 1876 als den einzig discutirbaren gesprochen habe, so komme ich zu dem

Schluss, dass allen statischen Verhältnissen des Benzols und seiner Abkömmlinge die Prismenformel am besten Rechnung trägt, während für alle dynamischen Beziehungen, d. h. für Bildungs- und Zersetzungsweisen der aromatischen Verbindungen Kekulé's Formel nach wie vor den Vorrang behauptet.

Diese Schlüsse werden in dem Augenblick hinfällig, wo es gelingt, ein 4tes oder gar 5tes isomeres Bisubstitutionsderivat des Benzols darzustellen. Dann werde ich gern Kekulé's Formel als unbestrittene Siegerin anerkennen. Dazu ist aber vorläufig wenig Aussicht. Dagegen muss ich hier darauf hinweisen, dass event. bald eine thatsächliche Begründung der von mir hier aufgestellten logischen Postulate gegeben werden kann.

Kekulé hat eben jetzt durch eine eingehende Untersuchung die Körner-Dewar'sche Formel des Pyridins als sehr wahrscheinlich erwiesen. Entsprechend dem Kekulé'schen Sechseck, verlangt sie 5 isomere Monosubstitutionsderivate. Bis jetzt hat man deren stets nur 3 aufgefunden, doch sind derartige Untersuchungen noch so neu und unvollständig, dass eine Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet auch theoretisch Neues bringen kann.

In dieser Hinsicht muss ich an eine Thatsache erinnern, die schon vor einiger Zeit in meinem Laboratorium gefunden wurde und die mich seitdem lebhaft beschäftigt. β-Picolin ist einerseits von Hesekiel aus Glycerin nach der Methode von Zanoni, wie andererseits von Stöhr aus Strychnin gewonnen und in beiden Fällen gründlich untersucht worden. Merkwürdigerweise aber zeigten die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Basen Unterschiede, die mir sehr auffallend waren und mich veranlassten, durch Bachér-Hesekiel's Versuche wiederholen zu lassen. Bachér arbeitete gleichzeitig mit Stöhr und hatte Gelegenheit, seine Körper direct mit den von Stöhr erhaltenen zu vergleichen. Beide haben ihre Basen in Salze verwandelt, diese durch Umkrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkt gereinigt und dann die Base wieder abgeschieden, und doch blieb eine Siedepunktsdifferenz von 6.5° für dieselben bestehen, während sich die Salze als sehr ähnlich erwiesen. Ich betone, dass diese Versuche von dem Wunsch, die Identität zu erweisen, ausgingen, dass also jede subjective Zuthat in diesem Sinne erfolgt wäre.

Ich behaupte nun nicht, dass bereits 2 β-Picoline existiren, aber ihre Identität anzunehmen verbieten die Thatsachen. Ich selbst werde die Versuche jetzt in Angriff nehmen, beide Basen, die Hydroverbindungen und die Nicotinsäuren direct vergleichen und über die Resultate dereinst berichten.

Sollten wirklich 2 β-Picoline existiren, so wäre damit eine Bestätigung von Kekulé's Resultaten, die Pyridinformel betreffend, gewonnen und Riedel's Pyridinformel definitiv beseitigt [1]).

Würden aber derartige Thatsachen nicht auch auf die Benzolformeln von Einfluss sein müssen? Ich gestehe, dass ich diese Ansicht habe, doch behalte ich mir die Consequenzen zu ziehen vor, bis die grundlegenden Thatsachen sichergestellt sind.

Breslau, 20. März 1890.

[1]) Nach Ostwald (Zeitschr. für phys. Chemie III, 385) existiren auch 2 Picolinsäuren. Ich beabsichtige auf diese Frage experimentell näher einzugehen.

151. Emil Fischer: Berichtigung.

In meiner Abhandlung: »Synthese der Mannose und Lävulose« (diese Berichte XXIII, 370) wirken einige Druckfehler so sinnentstellend, dass ich es für nöthig halte, darauf besonders aufmerksam zu machen.

In dem Passus über l.-Mannonsäure ist viermal statt l.-Mannonsäure d.-Mannonsäure zu setzen.

Siehe Seite 376, Zeile 5 von unten
» » 377, letzte Zeile
» » 378, Z. 9 und 13 von oben.

Ferner ist Seite 389, Zeile 7 von oben statt α-Acrose α-Acrit zu lesen.

Berichtigung:

Jahrgang XXIII, Heft 5, S. 625 sind in Figur II die Buchstaben c und m zu vertauschen. Ferner ist Figur III als Figur IV und Figur IV als Figur III zu betrachten.

Nächste Sitzung: Montag, 14. April 1890, 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. April 1890.

Vorsitzender: Hr. A. Pinner.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende verliest das folgende, ihm von Hrn. H. Landolt übersandte Schreiben:

Hr. Dr. CARL LÖWIG,

Professor an der Universität zu Breslau,

ist am 27. März d. J. im Alter von 87 Jahren aus dem Leben geschieden. Noch bis vor einem Jahre in geistiger Frische im Amte und im Begriff das 118. Semester seiner Lehrthätigkeit anzutreten, warf ihn ein unglücklicher Fall auf's Krankenlager, von welchem er endlich nach langem Leiden erlöst worden ist. Wenn auch der Verstorbene nicht unserer Gesellschaft angehörte, so gedenken doch viele Mitglieder derselben seiner als ihres einstigen Lehrers mit hoher Verehrung, und es dürfte daher eine eingehende Darlegung der wissenschaftlichen Arbeiten Löwig's, sowie der Bedeutung, welche er in früheren Zeiten, namentlich auf dem Felde der organischen Chemie einnahm, sehr wünschenswerth sein. Der Vorsitzende hofft einen solchen Nachruf für das Schlussheft des Jahres in Aussicht stellen zu können.

Die Anwesenden erheben sich von ihren Plätzen, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Lehfeld, Adolf, Assayer 206 East 75th Str., New York;
Driessen, August, Aachen;
Woodman, Durand, Wiesbaden;
Schmitz, Ludolf,
Biernaux, Fernand,
Scharfenberg, Oswald,
Schwickerath, Carl,
Winkler, Andries J.,
} Bonn a. Rh.;

Bell, Percy Carter, Manchester (Engl.);
Hartmann, A., Kafka, Emil, Suckow, A., Ulffers, F., } Charlottenburg;
Liebert, Martin, Schlachtgasse 1, Berlin NW.;
Pinkus, Georg, Französischestr. 28, Berlin;
Peterhaus, Joseph, Genève.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Demjanoff, Nikolaus, Assist. a. chem. Labor. d. landw. Akademie, Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau (durch E. Schöne und A. Sabanejeff);
Vogtherr, Hans, Heidelberg (durch H. Gerresheim und Ferd. Tiemann);
Hammerich, Hugo, Spenerstr. 37, Berlin (durch F. Petri und B. Kühn);
Wülfing, A., Kurzestr. 1, Elberfeld (durch F. Bauer und H. Müller);
Piutti, Prof. Dr. Arnoldo, Rebufatt, Dr. Orazio, Vice-Direttore, } Napoli (durch A. W. Hofmann und E. Paternò);
Heermann, Paul, Hebelstr. 28,
Levy, A., Karlstr. 29,
Berkefeld, W., Rheinstr. 2,
Reinhardt, K., Albertstr. 34,
Schedler, Alfred, Rheinstr. 54,
Wahrendorf, Adolf, Hugstetterstr. 12,
Lochholz, Karl, Kaiserstr. 64, } Freiburg i. B. (durch C. Willgerodt und K. Elbs).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

185. Agricultural Experiment Station of the Rhode Island Agricultural School, Kingston. Wash. County, Rh. Isl., Bull. 1 (March 1889)—5 (Dec. 1889) nebst I Annual Report (1889). Providence 1889.

183. Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für das Jahr 1890. Herausg. v. J. M. Eder. Halle a./S. 1890.

184. Report of the first meeting of the Australasian Association for the advancements of Science, held at Sydney N. S. W. in the Aug. and Sept. 1888. Edited by A. Liversidge and Robt. Etheridge jr. Sydney.

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 37. Lfrg. (Nitrile—Nitroverbindungen.) Breslau 1890.

645. Anwers, K. Die Entwicklung der Stereochemie. Hab.-Schrift. Heidelberg 1890.

646. Lew, Ignatz. Die Feuerungen mit flüssigen Brennmaterialien. Stuttgart 1890.

647. Bernthsen, A. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1890.

Der Vorsitzende:
A. Pinner.

Der Schriftführer:
I. V.
S. Gabriel.

Mittheilungen.

152. W. Marckwald: Ueber Chinolinringbildung, ein Beitrag zur Benzoltheorie.

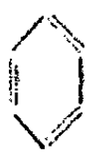
[Aus dem chem. Laborat. der königl. landwirthsch. Hochschule zu Berlin.]

(Eingeg. am 14. März; vorgetragen in der Sitzung vom 24. März vom Verfasser.)

Theoretischer Theil.

Für die Constitution des Benzols können auf Grund der Untersuchungen v. Baeyer's[1]) neben der von ihm aufgestellten centrischen Formel

nur noch die Kekulé'sche und Dewar'sche Formel

 bezw.

in Betracht kommen.

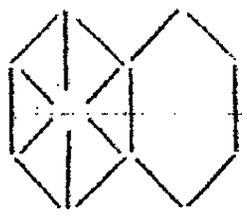
Es stand zu erwarten, dass man durch das Studium der Chinolinderivate, welche sich mittelst einer der bekannten synthetischen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 103; 251, 257.

Methoden aus aromatischen Diaminen ableiten liessen, zu einer Entscheidung zwischen diesen Formeln gelangen könne.

Gleichgültig, welche der beiden letzteren Formeln man zu Grunde legt, muss man offenbar annehmen, dass im Chinolin zwischen den dem Benzol- und Pyridinring gemeinsamen Kohlenstoffatomen doppelte Bindung besteht. Man kann also im Chinolin — und das Gleiche gilt natürlich auch für das Naphtalin — die durch das folgende Schema angedeuteten Bindungen als festgestellt erachten:

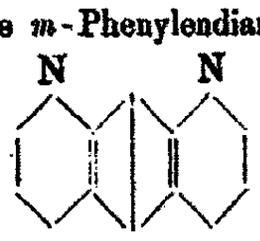
wofern man nicht die centrische Formel



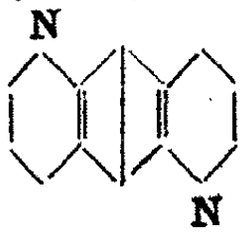
bevorzugt.

Wenn man nun das *m*- oder *p*-Phenylendiamin der Skraup'schen Chinolinsynthese unterwirft, so sollte man aus der Dewar'schen Formel die Bildung von Chinolinderivaten der folgenden, anthracenartigen Structur erwarten:

aus *m*-Phenylendiamin

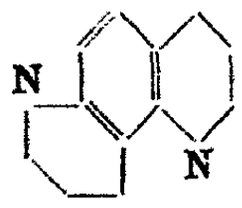


aus *p*-Phenylendiamin

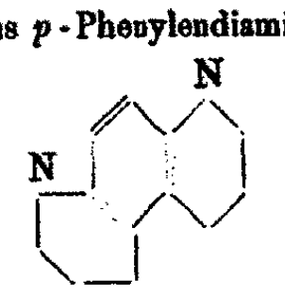


Aus der Kekulé'schen Formel würde sich dagegen die Bildung von phenanthrenartig constituirten Basen ableiten:

aus *m*-Phenylendiamin



aus *p*-Phenylendiamin



Die centrische Formel endlich lässt sowohl beim *m*- wie beim *p*-Phenylendiamin die Bildung von je zwei Isomeren erwarten, deren Structur den obigen Schemata mutatis mutandis entsprechen müsste.

Nun ist die Skraup'sche Synthese bereits vor einer Reihe von Jahren von ihrem Entdecker[1]), zum Theil in Gemeinschaft mit Vort-

[1]) Monatsh. für Chem. 3, 570; 4, 569; 5, 531.

mann, mit dem *m*- und *p*-Phenylendiamin ausgeführt worden und hat zu Körpern geführt, welchen, wie die genannten Autoren zur Evidenz nachgewiesen haben, die phenanthrenartige Structur zukommt. Isomere Verbindungen der anthracenartigen Structur liessen sich in dem Reactionsproduct nicht auffinden. Ebensowenig hatte sich in irgend einem Falle, was im Hinblick auf das Folgende von erheblichem Interesse ist, durch einen unvollständigen Verlauf der Reaction ein Amidochinolin gebildet.

Theoretische Schlüsse haben die genannten Autoren an dieses Resultat ihrer Untersuchung nicht geknüpft. Dasselbe gestattet indessen für den vorliegenden Gegenstand bereits den Schluss, dass der Verlauf der erörterten Reaction mit der Dewar'schen Benzolformel nicht in Einklang zu bringen ist. Die centrische Formel hätte zwar neben der Bildung von phenanthrenartigen Producten auch anthracenartige erwarten lassen. Die Nichtbildung derselben ist jedoch mit dieser Formel deshalb noch nicht unvereinbar.

Eine andere von Skraup[1]) zum Theil in Gemeinschaft mit Cobenzl ausgeführte Untersuchung über die Chinolinbildung aus β-Naphtylamin lieferte ein Resultat, welches sich mit dem vorher besprochenen durchaus deckt. Es liessen sich aus dem β-Naphtylamin zwei Naphtochinoline ableiten, von denen das eine:

der Dewar'schen Formel, das andere:

der Kekulé'schen Formel entsprochen hätte, während die centrische Formel wiederum die Bildung der beiden Isomeren erwarten liess. Auch in diesem Falle bildet sich nur das Naphtochinolin der phenanthrenartigen Structur und die entsprechende Constitution besitzen alle bisher in ihrer Structur mit Sicherheit erkannten β-Naphtochinoline[2]).

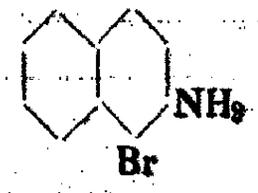
Auch andere Synthesen, welche zur Bildung von Chinolinringen führen, wie vor Allem die Döbner-Miller'sche, führen, auf das β-Naphtylamin und seine Homologen angewandt, nur zu Derivaten der phenanthrenartigen Constitution.

---

[1]) Monatsh. für Chem. 4, 438.

[2]) Monatsh. für Chem. 4, 446.

Am theoretisch interessantesten ist die von Lellmann und Schmidt[1]) gemachte Beobachtung, dass sich selbst bei der Anwendung von α_1-β_1-Bromnaphtylamin:

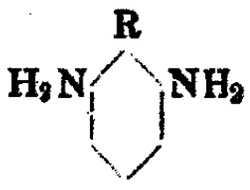


zur Chinolinsynthese die Ringbildung nicht nach dem γ_1-Kohlenstoffatom vollzieht, sondern unter Abspaltung von Bromwasserstoff das von Skraup erhaltene Naphtochinolin gebildet wird. Ganz analog wird aus α_1-β_1-Nitronaphtylamin unter Bildung von salpetriger Säure β-Naphtochinolin erhalten.

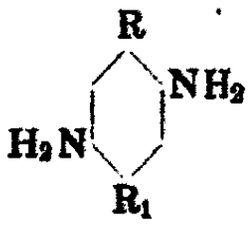
Diese beiden Reactionen sind nicht nur, wie die übrigen im Vorstehenden erwähnten, mit der Dewar'schen Benzolformel völlig unvereinbar, sondern sie sprechen auch gegen die centrische Formel. Denn wenn man das Naphtalin im Sinne der centrischen Formel constituirt annimmt, so sollte aus einem in der α_1-Stellung substituirten β-Naphtylamin ein Naphtochinolinderivat von anthracenartiger Structur erwartet werden.

Andererseits weist gerade die Entstehung des gewöhnlichen β-Naphtochinolins aus den genannten substituirten Naphtylaminen deutlich auf die Kekulé'sche Benzolformel hin, da sich bei diesen Verbindungen, wenn man die Kekulé'sche Formel zu Grunde legt, die Chinolinsynthese überhaupt nicht hätte vollziehen können, wenn nicht eine Abspaltung der Substituenten erfolgte.

Diese theoretischen Betrachtungen waren es, welche mich veranlassten, ein aromatisches Diamin der Skraup'schen Reaction zu unterwerfen, in welchem ein oder zwei Wasserstoffatome des Benzolkernes derart durch nicht leicht abspaltbare Radicale (Methylgruppen) substituirt sind, dass die Bildung zweier Chinolinringe bei Annahme der Kekulé'schen Benzolformel ausgeschlossen schien, dagegen bei Annahme einer der beiden anderen Formeln erfolgen musste. Diese Bedingungen erfüllten substituirte m-Phenylendiamine der Formel:

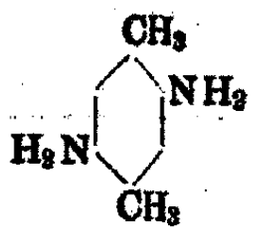


und substituirte p-Phenylendiamine der Formel:

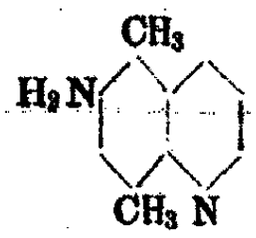


[1]) Diese Berichte XX, 3154.

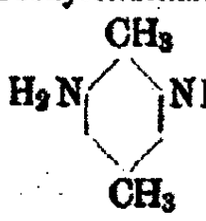
Ein verhältnissmässig leicht zugänglicher Körper von der letzteren Constitution bot sich in dem *p*-Xylylen-*p*-diamin:



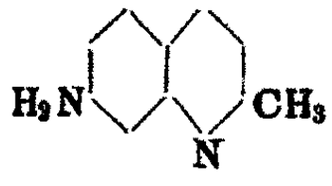
dar. Dieser Körper wurde daher unter mannigfachen Bedingungen mit Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure in Reaction gebracht. Hierbei nun bildet sich, wie im experimentellen Theil ausgeführt werden wird, als einziges fassbares Reactionsproduct stets nur das Amidodimethylchinolin:



Wenn man berücksichtigt, dass, wie oben erwähnt, aus den nicht substituirten Phenylendiaminen bei der gleichen Behandlung nur Phenanthroline und auch nicht spurenweise Amidochinoline erhalten worden sind, so wird man das Eintreten des gerade umgekehrten Falles beim Xylylendiamin auf die erörterten theoretischen Gründe zurückführen dürfen.

Dieselben würden eine weitere Stütze finden, wenn man bei der Prüfung anderer Basen, die die verlangten Bedingungen erfüllen, auf ihr Verhalten gegen die Skraup'sche Reaction zu dem analogen Resultat gelangte. Es sollen daher zunächst das Toluylendiamin von der Formel und das Xylylendiamin  der Skraup'schen Reaction unterworfen, ferner aber auch die Döbner-Miller'sche Chinaldinsynthese auf diese Basen angewandt werden.

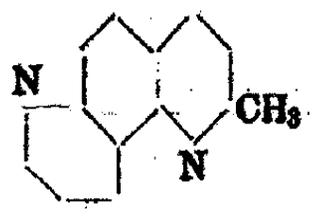
Es erübrigt zum Schluss des theoretischen Theiles noch darauf hinzuweisen, dass Gerdeissen [1]) aus dem Amidochinaldin der Formel:



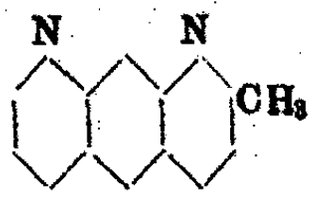
---

[1]) Diese Berichte XXII, 244.

mittelst der Skraup'schen Reaction neben dem in der Hauptmenge gebildeten Phenanthrolinderivat der Formel

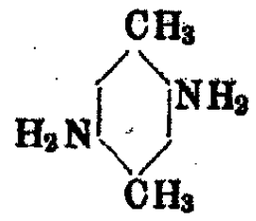


in ganz geringer Menge, die nur zur Analyse ausreichte, ein Isomeres erhalten hat, welchem er, ohne weitere experimentelle Beweise beizubringen, die Formel



zuschreibt. Die Bildung dieses Körpers würde mit den obigen Ausführungen im Widerspruch stehen, wenn ihm in der That die angenommene Constitution zukommt, was vorläufig aber keineswegs als erwiesen zu betrachten ist.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des *p*-Xylylen-*p*-diamins ging ich vom *p*-Xylidin aus, welches sowohl nach dem von Nölting, Witt und Forel[1]) angegebenen als auch nach dem L. Limpach[2]) patentirten Verfahren gewonnen wurde. Die letztere Methode ist die weitaus bequemere und giebt etwa gleich gute Ausbeuten wie die ältere. Durch Nitriren der in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure gelösten Base mit der berechneten Menge Salpetersäure wurde dieselbe in das von Nölting, Witt und Forel[3]) bereits beschriebene Nitroxylidin, $C_6H_2(CH_3)_2NH_2NO_2$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : NO_2 = 1:2:4:5$), übergeführt und dieses mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Essigsäure zum *p*-Xylylen-*p*-diamin  reducirt. Diese Verbindung, welche auch durch Reduction des Amidoazo-*m*-*p*-Xylidins von Nietzki[4]) und von Nölting und Forel[5]) dargestellt worden ist, besitzt, wie sich unzweifelhaft sowohl aus ihren Bildungsweisen,

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2664.
[2]) Diese Berichte XX, 608, Pat.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2664.
[4]) Diese Berichte XIII, 471.
[5]) Diese Berichte XVIII, 2685.

wie aus der Oxydation zum *p*-Xylochinon ergiebt, die angegebene Constitution.

Die früher noch nicht beobachtete Eigenschaft dieser Base, ein selbst in heissem Wasser fast unlösliches Sulfat zu bilden, wurde dazu benutzt, die Verbindung aus der nach der Reduction des Nitroxylidins erhaltenen Lösung abzuscheiden. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der Lösung scheidet sich das Sulfat als feines, weisses Krystallmehl ab, welches nach dem Waschen mit Wasser analysenrein ist und die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2 . H_2SO_4$ besitzt.

Analyse:

Ber. für $C_8H_{14}N_2SO_4$	Gefunden
S 13.68	13.59 pCt.

Dieses Sulfat wurde direct zur weiteren Verarbeitung benutzt. Da zur Bildung zweier Chinolinringe nach den Erfahrungen, die bei den Skraup'schen Synthesen gemacht worden sind, auf 1 Molekül des Diamins 1 Molekül Nitrobenzol anzuwenden nöthig war, so wurde ganz entsprechend den Verhältnissen, welche Skraup und Vortmann für die Synthese der Phenanthroline vorgeschrieben haben, 23.4 Gewichtstheile Xylylendiaminsulfat mit 12.3 Gewichtstheilen Nitrobenzol, 40 Gewichtstheilen Glycerin und 40 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Sobald die Reaction begann, wurde der Kolben vom Sandbade entfernt, bis das nunmehr eintretende heftige Sieden nachliess. Hierauf wurde die Masse noch ca. 6 Stunden in gelindem Sieden erhalten und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es resultirte eine sehr dunkle, aber völlig klare Lösung, aus der Wasserdampf etwas unverändertes Nitrobenzol abblies.

Wurde nunmehr die saure Lösung mit Natronlauge übersättigt, so schied sich ein dunkel gefärbtes Harz ab, welches sich langsam in eine halbfeste Masse verwandelte.

Beim Verreiben mit wenig Alkohol ging der harzige Antheil des Productes in Lösung, während eine feste, krystallinische Substanz zurückblieb, die nach dem Absaugen und Waschen mit stark wässerigem Alkohol, nur noch hellbraun gefärbt war. Beim Eindampfen des Filtrates resultirte ein schmieriger Rückstand, der, nach mehrstündigem Stehen nochmals der Behandlung mit Alkohol unterworfen, noch einen erheblichen Theil des festen Rückstandes hinterliess.

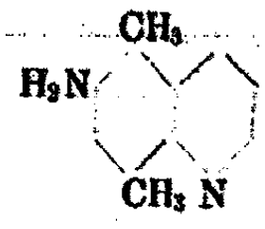
Das so gewonnene feste Product wurde wiederholt aus heissem, wässrigen Alkohol umkrystallisirt. Man erhält alsdann strohgelbe Nadeln, welche bei 175° schmelzen, jedoch schon einige Grade niedriger zusammensintern. Die Analyse zeigte, dass in dieser Verbindung ein Amidodimethylchinolin vorlag.

Analyse[1]):

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2$	Gefunden I.	II.	
C	76.74	76.83	—	pCt.
H	6.98	7.02	—	»
N	16.28	—	16.00	»

Die Verbindung ist fast unlöslich in heissem Wasser und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, ziemlich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton. Sie besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch, ist mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig, sublimirt dagegen, trocken erhitzt, in prächtigen, gelben Krystallen. Der Siedepunkt der Verbindung liegt weit über 300°.

Die Zusammensetzung der Verbindung lässt keinen Zweifel, dass sie das Amidodimethylchinolin der Formel



darstellt und ihr chemisches Verhalten steht mit dieser Constitution in vollem Einklang, wie das Studium der Salze und Reactionen der Base bewies. Im Hinblick auf die obigen theoretischen Betrachtungen war es von Wichtigkeit, festzustellen, ob sich durch Abänderung der Reactionsbedingungen aus dem Xylylendiamin nicht vielleicht ein Anthracolinderivat gewinnen liess. Aber weder durch Anwendung einer grösseren relativen Menge von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure noch durch längeres Erhitzen liess sich dieses Resultat erzielen. Wohl aber konnte man mit erheblich weniger Nitrobenzol zur Bildung des Amidodimethylchinolins ausreichen. Die Menge des Glycerins und der Schwefelsäure zu verringern empfiehlt sich nicht, da alsdann nicht alles Xylylendiamin wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates in Lösung geht und sich daher der Reaction entzieht.

Aus den neben der Amidoverbindung auftretenden schmierigen Producten liess sich kein anderes Chinolinderivat isoliren. Dass dieselben etwa das gesuchte Anthracolin enthalten hätten, lässt sich indessen schon deshalb nicht annehmen, weil ein solcher Körper noch

---

[1]) Die Substanz erwies sich als so schwer verbrennlich, dass weder bei der Verbrennung mit Bleichromat im geschlossenen Rohr, noch bei der Verbrennung im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom für den Kohlenstoff richtige Zahlen erhalten wurden. Erst als die Substanz, mit Bleichromat innig gemischt, im Sauerstoffstrom verbrannt wurde, wurde das angegebene Analysenresultat erhalten.

durch weit grösseres Krystallisationsvermögen hätte ausgezeichnet sein müssen, als die Amidoverbindung. Ferner müsste derselbe unzersetzt flüchtig sein, während die erwähnten Nebenproducte beim Erhitzen völlig verkohlten.

Salze des Amidodimethylchinolins.

Die Salze der vorbeschriebenen Base sind meist in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, gelb bis roth gefärbte, gut krystallisirende Körper. Ein mit der sehr verdünnten Lösung eines Salzes befeuchteter Fichtenspahn färbt sich innerhalb weniger Minuten intensiv rothgelb. Die Lösungen geben mit Quecksilberoxydsalzen eine rothbraune, undeutlich krystallinische Fällung, die auch in Alkohol unlöslich ist und sich selbst in ganz verdünnten Lösungen noch zeigt. Concentrirte Säuren bringen diesen Niederschlag wieder in Lösung. Das Chlorid der Base wurde analysirt. Nach dem Trocknen im Exsiccator ergab dasselbe:

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2 . (HCl)_2$		Gefunden
Cl	28.89	28.50 pCt.

Nach dem Trocknen im Wasserbade wurde ein weit geringerer Chlorgehalt gefunden, was darauf hindeutet, dass ein Theil der Salzsäure weniger fest gebunden ist. Indessen liess sich eine Verbindung von constanter Zusammensetzung auf diesem Wege nicht erhalten. Auch das Platinchloriddoppelsalz, welches orangefarbene, verfilzte Nädelchen darstellt, kann nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Trägt man nämlich die heisse Lösung des Chlorids in eine ebensolche Lösung von überschüssigem Platinchlorid ein, so schiessen aus der anfänglich klaren Lösung schnell die in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, in heissem Wasser leichter löslichen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2 . H_2PtCl_6$ an.

	Berechnet	Gefunden
Pt	33.48	33.19 pCt.

Dieses Salz, welches beim Kochen mit reinem Wasser nicht völlig in Lösung geht, löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure klar auf. Beim Erkalten krystallisirt indessen ein Salzgemenge von weit geringerem Platingehalt aus und ebenso erhält man Fällungen von wechselndem Platingehalt, wenn man die Lösung eines Salzes der Base mit Platinchlorid versetzt.

Diese Erscheinungen erklären sich wohl dadurch, dass die in der Base enthaltene primäre Amidogruppe weit schwächer basischen Charakter hat, als die Chinolingruppe, wie ja auch das Chinolin eine viel stärkere Base als das Anilin ist.

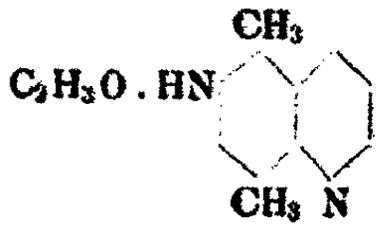
Von anderen Salzen des Amidodimethylchinolins wurden noch dargestellt: das Sulfat, das Nitrat, welches auch in Wasser in der Kälte ziemlich wenig lösliche rothgelbe Nadeln bildet, das Bichromat, welches rothe, schwer lösliche, beim Kochen mit Wasser zersetzliche, verfilzte Nädelchen darstellt.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen heisser, alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure in langen, rothorangefarbenen, verfilzten Nadeln ab, die in Alkohol auch in der Hitze nur schwer löslich sind und bei 182° unter langsamer Zersetzung zusammensintern. Die Analyse zeigte, dass sie auf 1 Mol. Base 2 Mol. Säure enthalten.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$		Gefunden I.	II.	
C	43.81	—	43.63	pCt.
H	2.86	—	2.90	»
N	17.78	18.06	—	»
O	35.55	—	—	»

Acetylamidodimethylchinolin,



Um das Vorhandensein der Amidogruppe in der Base nachzuweisen, wurde dieselbe mit Essigsäureanhydrid versetzt. Es tritt sofort Temperaturerhöhung ein und nach kurzem Erwärmen der Masse erhält man eine klare Lösung. Auf Zusatz von Wasser und Ammoniak fällt ein weiser Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von feinen Nädelchen zeigte. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Aether, Ligroïn und Benzol wenig, in Chloroform etwas leichter und in Alkohol leicht löslich. Sie schmilzt bei 212° und sublimirt völlig unzersetzt zu weissen, flockigen Aggregaten. Die Analyse stellte fest, dass das Acetylamidodimethylchinolin vorlag.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{11}N_2 . OC_2H_3$		Gefunden	
C	72.90	72.62	pCt.
H	6.54	6.85	»
N	13.68	—	»
O	7.48	—	»

Diese Verbindung besitzt noch völlig basischen Charakter. Sie löst sich in verdünnten Säuren leicht auf, giebt ein in Wasser und Alkohol wenig lösliches, rothgelbes, krystallisirtes Platinsalz, einen

zeisiggelben, krystallinischen Niederschlag mit Goldchlorid und ein ähnlich gefärbtes Pikrat, welches in Wasser und kaltem Alkohol wenig, in heissem leichter löslich ist und bei 223—224° schmilzt. Letzteres Salz wurde analysirt. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N	15.82	15.98 pCt.

Phenyldimethylchinolylthioharnstoff, $CS{<}^{NHC_6H_5}_{NH \cdot C_{11}H_{10}N}$

Werden äquimoleculare Mengen von Phenylsenföl und Amidodimethylchinolin mit einander über der freien Flamme erhitzt, so erhält man eine klare Schmelze, welche beim Erkalten zu einem harten Glase erstarrt. Wird dieses in heissem Alkohol gelöst, so fällt beim Abkühlen ein schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver nieder, welches unter dem Mikroskop deutlich ausgebildete Prismen erkennen lässt. Der Körper, der bei 157—159° schmilzt, aber bereits bei 130° zusammenzusintern beginnt, besitzt, wie eine Schwefelbestimmung bewies, die oben angegebene Zusammensetzung.

	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3S$	Gefunden
S	10.42	10.28 pCt.

Der Harnstoff ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, weniger in den kalten Lösungsmitteln, sowie in Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Als Chinolinderivat besitzt er basischen Charakter und ist in Mineralsäuren leicht löslich. Aber die Lösung wird durch viel Wasser getrübt, wohl in Folge von eintretender Zersetzung der Salze. Mit Platinchlorid geben diese Lösungen einen gelben krystallinischen, mit Goldchlorid einen fleischfarbenen, anfangs amorphen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag. Das Platinsalz wurde analysirt.

	Berechnet für $(C_{18}H_{17}N_3S)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	19.00	18.69 pCt.

Berlin, den 13. März 1890.

153. Th. Kröber: Ueber einige Derivate des *o*- und *p*-Tolubenzylamins.

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

Nach dem von Gabriel[1]) entdeckten Verfahren zur Darstellung primärer Amine hat Strassmann[2]) aus Xylylbromid und Phtalimidkalium das Xylylamin — wie er den Körper nennt — vom Sdp. 202° erhalten. Durch Reduction des Phtalimids mittelst Natrium und Amylalkohol ist diese Base ferner von Bamberger und Mueller[3]) dargestellt und als *o*-Tolubenzylamin bezeichnet worden; sie finden den Sdp. zu 201° bei einem Barometerstand von 718 mm. Ausgehend vom *o*-Tolunitril habe ich nach Ladenburg's Reductionsmethode mittelst Natrium und absolutem Alkohol das *o*-Tolubenzylamin, sowie das *p*-Tolubenzylamin gewonnen und einige bisher noch nicht beschriebene Derivate dargestellt.

Als Ausgangsmaterial diente *o*-Toluidin, welches nach den vortrefflichen Angaben von E. L. Cahn[4]) in das bei 203° siedende *o*-Tolunitril übergeführt wurde; die Ausbeute fand ich am besten, wenn die Diazotoluolchloridlösung rasch in die heisse Kupfercyanürlösung eingetragen wurde. In Portionen zu 10 g wurde nun das Nitril der Reduction unterworfen, welche im Allgemeinen nur befriedigende Ausbeuten gewährt; sie sind am besten, wenn man langsam und bei mässiger Temperatur operirt; jedoch habe ich auch hierbei nie mehr als 35 pCt. Rohbase vom angewandten Nitril erhalten. Das wesentlichste Nebenproduct bildet Toluol; aus 100 g verarbeiteten Nitrils konnten ohne besondere Sorgfalt 20—25 g des reinen Kohlenwasserstoffes gewonnen werden; daneben findet sich ein unangenehm riechender, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiger Kohlenwasserstoff, dessen Menge jedoch unbedeutend war. Die Isolirung und Reinigung der Base geschah in der Weise, dass nach der Zerlegung des Natriumäthylats mit etwa dem gleichen Volumen Wasser zunächst der Alkohol und das leicht flüchtige Toluol abdestillirt wurde; erhitzt man dann den Kolbeninhalt auf dem Sandbade und leitet Wasserdämpfe ein, so geht die Base vollständig als hellgelb gefärbtes Oel über. Das Destillat wurde nach Zusatz von Salzsäure zur Krystallisation eingeengt und das so gereinigte Chlorhydrat mit Aetzkali zerlegt. Nach dem Trocknen der Base in ätherischer Lösung und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine ölige farblose Flüssigkeit von ausgeprägtem benzylaminartigem Geruch. Der Siedepunkt wurde nach zweimaliger

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2700, XX, 2224.
[2]) Inaug.-Diss., Berlin 1888.
[3]) Diese Berichte XXI, 1890.
[4]) Inaug.-Diss., Berlin 1887.

Destillation bei 195° gefunden; der mit Hülfe eines zweiten Thermometers bestimmte corr. Sdp. liegt bei 199½°; dass die Base in vollkommener Reinheit vorlag, zeigten die Analysen:

Es lieferten 0.1168 g Substanz 0.3395 g Kohlensäure und 0.0990 g Wasser; ferner ergaben 0.2671 g Substanz 27.5 ccm Stickstoff bei 759 mm Barometerstand und einer Temperatur von 23½°.

Ber. für $C_6H_4 . CH_3 . CH_2NH_2$		Gefunden
C	79.34	79.28 pCt.
H	9.09	9.33 »
N	11.57	11.62 »

Nicht unerwähnt mag bleiben, dass Zink und Essigsäure selbst bei 4stündigem Erhitzen und lebhafter Wasserstoffentwicklung auf das Nitril nicht einwirkten, dass Zinn und concentrirte Salzsäure kein Reductionsproduct, sondern *o*-Toluylsäure lieferten; fast dasselbe Ergebniss hatte die Anwendung 5procentigen Natriumamalgams in verdünnter alkoholischer Lösung des Nitrils.

Von den Derivaten habe ich folgende dargestellt:

o-Benzoyltolubenzylamin.

2 g *o*-Tolubenzylamin wurden mit der berechneten Menge Benzoylchlorid allmählig versetzt, und die hierbei erhaltene krystallinische weisse Masse längere Zeit mit warmem Wasser digerirt, alsdann mit Aether aufgenommen und auf Zusatz verdünnter Natronlauge kräftig geschüttelt. Nach dem Abheben derselben dunstet man den Aether ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, worin er bei mässiger Verdünnung desselben ziemlich leicht löslich ist; man erhält so beim Erkalten lange büschelförmig geordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 88°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Solventien. Analyse:

Ber. für $C_6H_4 . CH_3 . CH_2NH . CO . C_6H_5$		Gefunden
C	75.31	75.18 pCt.
H	6.23	6.53 »

o-Ditolubenzylthioharnstoff.

2 g *o*-Tolubenzylamin wurden in absolut alkoholischer Lösung mit 1.59 g Schwefelkohlenstoff versetzt; bei gewöhnlicher Temperatur findet wenig Einwirkung statt; nach 10stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ist die Reaction unter Schwefelwasserstoffabspaltung beendet; man verdünnt den Kolbeninhalt mit der gleichen Menge Wassers und löst den dabei ausfallenden Harnstoff in der Wärme, welcher sich alsdann beim allmähligen Erkalten in farblosen, glasglänzenden dicken Blättchen und tafelförmigen Kryställchen abscheidet; Schmelzpunkt 186—187°.

Eine Stickstoffbestimmung mit 0.2965 g Substanz ausgeführt, ergab 27.3 ccm Stickstoff bei t = 26.5° und B = 762.5 mm.

Ber. für $CS(C_6H_4.CH_3.CH_2NH)_2$		Gefunden
N	9.86	10.29 pCt.

Diazobenzol-*o*-Tolubenzylamin.

Dieser Körper kann nach dem Vorgange von J. Holm[1]) leicht erhalten werden, wenn man zu 2 Molekülen *o*-Tolubenzylamin in verdünnter alkoholischer Lösung allmählig 1 Molekül Diazobenzolchlorid unter stetem Umschütteln einträgt, es entsteht hierbei sofort ein gelber bis rother Niederschlag, welcher abfiltrirt und solange mit Ligroïn gewaschen wird, bis derselbe nur schwach gelbe Färbung zeigt. Aus Alkohol krystallisirt der Diazokörper in langen fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 85°. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform.

Eine Elementaranalyse, mit 0.2007 g Substanz ausgeführt, ergab 0.5482 g Kohlensäure und 0.1199 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4.CH_3.CH_2NH.N_2.C_6H_5$		Gefunden
C	74.69	74.50 pCt.
H	6.66	6.64 »

Eine isomere Verbindung hat Holm[2]) aus *o*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin erhalten.

o-Tolubenzylalkohol.

Aus dem *o*-Tolubenzylamin wurde der entsprechende Alkohol nach der bekannten Reaction mit Kaliumnitrit gewonnen. Setzt man zu einer mässig concentrirten Lösung des salzsauren Salzes der Base in Wasser etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumnitrit, so findet schon in der Kälte lebhafte Stickstoffentwicklung statt, nach zwei- bis dreistündigem Stehenlassen erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade, giebt einige Tropfen concentrirte Salzsäure hinzu, bis sich der Alkohol als schwach gelb gefärbtes Oel abgeschieden hat, welches zweckmässig im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt wird und durch Behandeln mit Wasserdampf aus einem mässig grossen Rundkolben übergeblasen wird; destillirt man den Alkohol aus dem anfangs benutzten Reactionskolben, so findet nicht selten erhebliches Verschmieren statt; entzieht man nun dem Destillat den Alkohol mit Aether und verdunstet letzteren, so erhält man prachtvolle, lange, glänzende Nadeln neben grossen Krystallgruppen. Der Schmelzpunkt der wohlausgebildeten Krystalle wurde zu 31° gefunden.

---

[1]) J. Holm, diese Berichte XXI, 1018.
[2]) Diese Berichte XXI, 1018.

(Colson[1]) giebt ihn zu 34° an, Raymann[2]) dagegen zu 54°.) Die Ausbeute ist recht gut, indem aus 10 g Tolubenzylamin im Mittel 8 g des entsprechenden Alkohols gewonnen wurden.

Elementaranalyse:

0.1892 g Substanz lieferten 0.5461 g Kohlensäure und 0.1454 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_4 . CH_3 . CH_2OH$	Gefunden
C	78.68	78.72 pCt.
H	8.19	8.54 »

Der *o*-Tolubenzylalkohol ist leicht löslich in Aether, Chloroform und absolutem Alkohol, löslich in heissem Wasser.

o-Toluylaldehyd.

10 g *o*-Tolubenzylalkohol wurden in mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetztem Wasser suspendirt, welches in einen geräumigen, mit Trichterrohr versehenen Kolben gegeben wurde; allmählich und zunächst unter Kühlung wurde innerhalb 3 Stunden die äquivalente, in Wasser gelöste Menge Kaliumbichromat zugesetzt; die Reaction ist anfangs träge, verläuft aber nach einiger Zeit ziemlich rasch und ist in 3—4 Stunden ohne jegliches Erwärmen beendet. Der Aldehyd wurde in der üblichen Weise durch Destillation mit Wasserdämpfen und Ueberführung in die Natriumbisulfitverbindung gereinigt. Der Siedepunkt lag bei 198—200°.

o-Methylzimmtsäure.

Nach der Perkin'schen Synthese wurde diese Säure in folgender Weise erhalten: 5 Theile Aldehyd wurden mit 6 Theilen frisch geschmolzenem Natriumacetat und 12 Theilen Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr ca. 5 Stunden lang auf 145—150° erhitzt; nach dem Erkalten giesst man den Röhreninhalt in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, extrahirt mit Aether und trennt im Scheidetrichter; auf Zusatz verdünnter Natronlauge fällt das Natriumsalz als weisses Pulver, welches auf einem Filter gesammelt wurde; aus der wässrigen Lösung des *o*-methylzimmtsauren Natriums scheidet Salzsäure die *o*-Methylzimmtsäure in Form voluminöser, in heissem Wasser löslicher Flocken ab, welche aus Benzol in glänzenden, verwachsenen Nadeln erhalten werden. Schmelzpunkt 169°.

Analyse:

0.1670 g Substanz lieferten 0.5420 g Kohlensäure und 0.0960 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4 . CH_3 . CH : CH . COOH$	Gefunden
C	74.07	73.81 pCt.
H	6.17	6.38 »

[1]) Diese Berichte XVIII, Ref. 66.

[2]) Bull. de la soc. chim. 27, 498.

Die isomere *m*-Methylzimmtsäure ist von Bornemann[1]) aus *m*-Toluylaldehyd nach Perkin's Verfahren als eine in Nadeln krystallisirende bei 110—111° schmelzende, von Mueller[2]) als eine aus heissem Wasser in Flocken ausfallende, bei 107.5° schmelzende Verbindung erhalten worden.

Derivate des *p*-Tolubenzylamins.

Reines *p*-Toluidin wurde in derselben Weise zu *p*-Tolunitril verarbeitet, wie für *o*-Tolunitril angegeben ist. Die Ausbeute an reinem *p*-Tolunitril beträgt bis zu 80 pCt. vom angewandten *p*-Toluidin. Das Nitril krystallisirt aus Alkohol in langen, blendend weissen Nadeln, welche bei 29.5° schmelzen. Paternò und Spica[3]), welche dieses Nitril durch Oxydation des Cymols und darauf folgende Destillation mit Kaliumsulfocyanat erhalten haben, beschreiben es als ein farbloses Oel, im Geruch dem Benzonitril ähnlich, welches in einer Kältemischung erstarren soll und dann erst bei 28.5° schmilzt. Reines *p*-Tolunitril erstarrt schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in wenigen Minuten zu grossen, stalaktitischen Blättern. Der Siedepunkt wurde zu 215° gefunden.

p-Tolubenzylamin.

Die Ladenburg'sche Reductionsmethode gewährt hier recht gute Ausbeute, wenn man bei kräftigem Sieden des Alkohols und rasch die in reichlichem Ueberschuss genommene Menge Natrium einträgt; zu beachten ist, dass stets ein grosser Ueberschuss an absolutem Alkohol vorhanden ist. Im Uebrigen wurde die Base genau so gewonnen, wie das *o*-Tolubenzylamin. Der Siedepunkt wurde zu 195—196° gefunden. Bamberger[4]) giebt ebenfalls denselben zu 196° an.

Salze.

Das Quecksilbersalz fällt auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur salzsauren Lösung der Base als ein voluminöser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag; es krystallisirt in dicken, glänzenden, farblosen Säulen, welche bei 203° schmelzen.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in moosartigen Krystallcomplexen, welche unter Zersetzung bei 194—199° schmelzen.

Analyse:

0.1577 g Substanz ergaben 0.2775 g Kohlensäure und 0.0624 g Wasser, entsprechend der Formel $C_6H_4 . CH_3 . CH_2NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

---

[1]) Bornemann, diese Berichte XVII, 1474; XX, 1382.

[2]) Mueller, diese Berichte XX, 1214.

[3]) Paternò und Spica, diese Berichte VIII, 441 und Gazzetta chim. ital. 1875, S. 25.

[4]) Diese Berichte XX, 1710.

	Berechnet	Gefunden
C	48.00	48.00 pCt.
H	4.00	4.39 »

Ferner giebt die Base wohlcharakterisirte Salze mit Goldchlorid und Jodkalium-Jodcadmium.

p-Benzoyltolubenzylamin.

Bringt man berechnete Mengen Benzoylchlorid und Base in ätherischer Lösung zusammen, so fällt das Tolubenzylaminchlorhydrat als weisser Niederschlag aus, während die Benzoylverbindung gelöst bleibt und durch Filtration von ersterem getrennt wird. Beim Abdunsten des Aethers hinterbleibt eine in Wasser unlösliche krystallinische Masse, die behufs Reinigung mit ammoniakalischem Wasser behandelt wurde. Aus Alkohol krystallisirt das Benzoyltolubenzylamin in centimeterlangen, farblosen Nadeln, welche bei 125° schmelzen und leicht löslich in Aether, unlöslich in kaltem und heissem Wasser sind.

Analyse:

0.2581 g Substanz lieferten 0.7124 g Kohlensäure und 0.0162 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.CH_2NH.CO.C_6H_5$	Gefunden
C	75.31	75.23 pCt.
H	6.23	6.28 »

p-Tolubenzylharnstoff.

Dieser Körper wurde nach Maassgabe des von Paternò und Spica[1]) dargestellten Benzylcarbamids erhalten durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf die äquivalente Menge *p*-Tolubenzylaminchlorhydrat; nachdem das Reactionsproduct zur Trockne eingedampft ist, entfernt man das gebildete Chlorkalium mit warmem Wasser und krystallisirt den darin unlöslichen Rückstand aus verdünntem Alkohol um, woraus er sich beim Erkalten in kleinen, glänzenden Blättchen abscheidet. Schmelzpunkt 166°.

Analyse:

0.1822 g Substanz gaben 0.4389 g Kohlensäure und 0.1206 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.CH_2NH.CONH_2$	Gefunden
C	65.89	65.69 pCt.
H	7.32	7.35 »

p-Ditolubenzylthioharnstoff.

Die Darstellungsweise dieses Harnstoffes ist dieselbe, welche in der Orthoreihe angegeben ist; er stellt aus Alkohol krystallisirt dicke, glänzende, farblose Blättchen dar, welche bei 124—125° schmelzen;

[1]) Diese Berichte IX, 81.

monatelang dem Licht ausgesetzt, tritt bald eine geringe Zersetzung ein, indem der Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt; durch Umkrystallisiren ist das derartig verunreinigte Product leicht wieder rein zu erhalten.

Analyse:

0.2985 g Substanz lieferten 27 ccm Stickstoff bei 763 mm Barometerstand und 24.5°.

	Berechnet für $(C_6H_4.CH_3.CH_2NH)_2CS$	Gefunden
N	9.86	10.22 pCt.

Diazobenzol-*p*-tolubenzylamin.

Auch *p*-Tolubenzylamin reagirt mit Diazobenzolchlorid mit derselben Leichtigkeit wie *o*-Tolubenzylamin; es resultirt ein anfangs farbloser, am Lichte sich ein wenig gelb färbender, in Blättchen krystallisirender Körper, welcher bei 60—61° schmilzt. Die Verbindung ist löslich in Ligroïn, Alkohol und Aether.

Die Analyse stimmte auf die Formel:

$$C_6H_4.CH_3.CH_2NH.N_2C_6H_5.$$

0.1664 g Substanz lieferten 0.4546 g Kohlensäure und 0.1023 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74.69	74.51 pCt.
H	6.66	6.83 »

Dem Körper isomer ist die von Holm [1]) aus *p*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin gewonnene Verbindung von der Formel

$$C_6H_4.CH_3.N:N.NHCH_2.C_6H_5,$$

welche bei 77° schmilzt.

p-Tolubenzylacetamid.

Zweckmässiger als nach dem Verfahren von Strakosch [2]) lässt sich dieser Körper einfach auf folgende Weise darstellen. Genau äquivalente Mengen an Base und Acetylchlorid, wie sich dieselben aus der Gleichung:

$$2\,C_6H_4.CH_3CH_2NH_2 + CH_3COCl = C_6H_4.CH_3CH_2NH.COCH_3 + C_6H_4.CH_3.CH_2NH_2.HCl$$

ergeben, lässt man in ätherischer Lösung und unter guter Kühlung auf einander einwirken, wobei die Acetylverbindung in Lösung bleibt und leicht von dem ausgeschiedenen Chlorhydrat der Base getrennt werden kann. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Tolubenzylacetamid vom Schmelzpunkt 106.5° liefert; es stellt so farblose, baumartig verzweigte Krystallcomplexe dar.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1018.

[2]) Diese Berichte V, 637.

Analyse:

0.1450 g Substanz lieferten 0.3901 g Kohlensäure und 0.1095 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	73.62	73.37 pCt.
H	7.99	8.38 »

p-Methylzimmtsäure.

Die Details zur Gewinnung des Alkohols und des Aldehyds aus *p*-Tolubenzylamin mögen übergangen werden, da hierbei genau so verfahren wurde wie vorher bei *o*-Tolubenzylalkohol angegeben ist; nur soll hervorgehoben werden, dass die Oxydation des *p*-Tolylaldehyds weit leichter vor sich geht, als bei dem *o*-Tolylaldehyd. Auch die Darstellung der *p*-Methylzimmtsäure konnte leicht nach den bereits gemachten Angaben bewerkstelligt werden; eine recht gute Ausbeute wurde erzielt, wenn das Gemisch circa 8 Stunden auf 100° erhitzt wurde.

Jedoch hatte die so gewonnene Säure ein schlechtes Aussehen, so dass ich eine weitere Reinigung durch das gut krystallisirende Kalksalz derselben vornahm; die daraus durch Salzsäure ausgefällte *p*-Methylzimmtsäure ist nach einmaliger Krystallisation aus Benzol vollkommen rein und schmilzt glatt bei 197°; sie stellt glänzende Nadeln dar, welche in den üblichen organischen Solventien löslich sind; auch heisses Wasser nimmt beträchtliche Mengen der Säure auf. Analyse:

0.1194 g Substanz lieferten 0.3240 g Kohlensäure und 0.0709 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.CH:CH.COOH$	Gefunden
C	74.07	74.00 pCt.
H	6.17	6.59 »

Hydro-*p*-Methylzimmtsäure.

Nascenter Wasserstoff führt die *p*-Methylzimmtsäure unter Addition von 2 Atomen Wasserstoff in die Hydroverbindung über; in einem kleinen Kölbchen wurde 1 g der Säure mit Wasser übergossen und so viel Alkohol zugegeben, dass eine klare Lösung entsteht. Auf Zusatz eines grossen Ueberschusses 5procentigen Natriumamalgams findet lebhafte Wasserstoffentwickelung statt; nach etwa 10stündiger Einwirkung ist die Reduction zu Ende; nach dem Decantiren vom Quecksilber wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und filtrirt. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Hydrosäure sofort in weissen Flocken aus, welche sich in heissem Wasser lösen und beim Erkalten in glänzenden, dünnen Blättchen krystallisiren. Schmelzpunkt 120°. Analyse:

0.1516 g Substanz ergaben 0.4056 g Kohlensäure und 0.1011 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4CH_3.CH_2CH_2COOH$	Gefunden
C	73.17	72.96 pCt.
H	7.32	7.40 »

p-Methylzimmtsäuredibromid.

Die Methylzimmtsäure verbindet sich mit Brom unter ähnlichen Bedingungen wie die Zimmtsäure selbst; man erhält das Dibromid leicht, wenn man zu einer Lösung der *p*-Methylzimmtsäure in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzufügt.

Nach einiger Zeit verdunstet man den Schwefelkohlenstoff durch Aufblasen von Luft, welches so lange fortgesetzt wird, bis der Rückstand fast vollkommen weiss erscheint; dieser löst sich in der Wärme leicht in Ligroïn und scheidet sich in wenig charakteristischen Krystallen beim Erkalten ab, welche unter dem Mikroskop als feine zusammengeballte Nadeln erscheinen. Schmelzpunkt 183°. Analyse:

0.2144 g Substanz lieferten 0.2932 g Kohlensäure und 0.0603 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4.CH_3.CHBr.CHBrCOOH$	Gefunden
C	37.26	37.29 pCt.
H	3.12	3.12 »

Bei Einwirkung höchst concentrirter Salpetersäure nach den von Kahlberg und Beilstein [1]) gegebenen Vorschriften, welche hinsichtlich der Nitrirung der Zimmtsäure von Baeyer [2]) bestätigt worden sind, findet die Nitrirung der *p*-Methylzimmtsäure sehr leicht statt; auch dürfte ohne Zweifel sein, dass beide isomeren Nitroverbindungen entstehen, zumeist die in *m*-Stellung nitrirte; jedoch habe ich wegen Mangel an Material auf eine Trennung derselben verzichtet und nur versucht, durch Reduction ein relatives Maass für die Mengenverhältnisse der beiden möglichen Isomeren zu gewinnen; mit weiteren Versuchen gedenke ich in nächster Zeit zu beginnen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Geh. Regierungsrathes Hrn. Prof. Ladenburg, z. Z. in Breslau, im Neuen chem. Institut zu Kiel ausgeführt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 125.
[2]) Diese Berichte XIII, 2257.

184. H. Ost: Die Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung.

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

Die Soldaini'sche Lösung, eine Lösung von Kupfercarbonat in Kaliumbicarbonatlösung, welche A. Soldaini 1876 zuerst zur Bestimmung von Zucker statt der Fehling'schen Lösung vorgeschlagen hat, ist trotz vieler Bemühungen bis jetzt noch nicht in eine zur Analyse brauchbare Form gebracht worden; sie ist schwierig von constanter Zusammensetzung darzustellen und ihre Einwirkung auf Invertzucker ist eine zu langsame [1]).

Im Nachstehenden beschreibe ich zwei Lösungen, welche mir zur Analyse sämmtlicher Zuckerarten geeignet zu sein scheinen, mit Invertzucker rasch genug Kupferoxydul abscheiden und vor der Fehling'schen Lösung die Vorzüge besitzen, unbedingt haltbar zu sein und Rohrzucker fast garnicht anzugreifen. Es wurden vorläufig nur die Wirkungswerthe gegen Invertzucker, mit und ohne Rohrzucker, ermittelt; den Wirkungswerth der Lösungen gegen Dextrose und andere reducirbare Zuckerarten wird eine zweite Mittheilung bringen. Die ausführliche Abhandlung mit den analytischen Daten erscheint in der »Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches«.

Kupfercarbonat löst sich in einer concentrirten Lösung von Kaliummonocarbonat in der Kälte reichlich zu einer tief blauen Flüssigkeit auf; es entsteht ein sehr leicht lösliches Kupferkaliumcarbonat, welches in haarfeinen blauen Nadeln krystallisirt; es enthält über die Hälfte seines Gewichtes Kaliumcarbonat, ist aber noch nicht rein erhalten. Durch Erhitzen und Kochen werden aus der Lösung leicht basische Kupfercarbonate, beziehungsweise schwarzes Kupferoxyd ausgefällt; aber die Lösung wird durchaus beständig gegen Kochen und Eindampfen, wenn gleichzeitig eine genügende Menge Kaliumbicarbonat gelöst ist. In reinem Bicarbonat löst sich Kupfercarbonat nur sehr wenig. Durch Wasser werden aus allen Lösungen Kupfercarbonate ausgefällt, und zwar um so leichter, je mehr Kupfer und je weniger Kaliumcarbonate sie enthalten. Die Natriumcarbonate lösen Kupfercarbonate weniger leicht. Eine zur Analyse brauchbare Flüssigkeit erhält man durch Lösen von

23.5 g kryst. Kupfervitriol,
250 » Kaliumcarbonat,
100 » Kaliumbicarbonat

[1]) Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches 1887, 145; 1888, 722; 1889, 933; 1890, 19 u. 51.

zum Liter. Die Kaliumcarbonate werden zuerst gelöst, dann wird die Kupfervitriollösung allmählich eingetragen. Der Wirkungswerth dieser Lösung ist nicht blos von dem Kupfergehalt, sondern auch von dem Gehalt an Kaliumcarbonaten und von der Stärke der Zuckerlösung abhängig. Die Lösung eignet sich sowohl zur Manss- wie zur Gewichtsanalyse.

A) Maassanalyse. 50 ccm der Kupferkaliumcarbonatlösung werden durch 25 ccm einer 0.4 procentigen reinen Invertzuckerlösung (= 100 mg Invertzucker) gerade entfärbt, bei 9—10 Minuten langer Kochdauer. Eine genau 1procentige Invertzuckerlösung stellt man nach Soxhlet dar durch halbstündiges Erhitzen von 9.5 g reinem Rohrzucker mit 700 g Wasser und 100 ccm einer $^1/_5$ Normal-Salzsäure, Neutralisiren mit titrirter Natronlauge und Auffüllen zu 1 L. Der Endpunkt der Reaction wird am sichersten, und bis auf 0.4 pCt. genau, durch das Verschwinden der blauen Farbe angezeigt; die Flüssigkeit wird schliesslich ganz wasserhell, nicht gelb, wie bei Fehling'scher Lösung.

Bei Gegenwart von Rohrzucker verbraucht man etwas weniger von einer 0.4 procentigen Invertzuckerlösung, und zwar, wenn neben 100 Theilen Rohrzucker gelöst sind, bei 10 Minuten Kochdauer:

Invertzucker		
100 und mehr Theile . . .	25	ccm
20 Theile	24.8	»
5 »	24.5	»
2 »	24.25	»
[1 »	47.5	» (einer 0.2 procentigen Invertzuckerlösung)].

Die Fehling'sche Lösung giebt beim Titriren von invertzuckerarmen Rohrzuckergemischen sehr unsichere Resultate.

B) Gewichtsanalyse. Auch hier werden je 50 ccm Kupferlösung mit nicht mehr als 100 mg Invertzucker versetzt und das Volum der Flüssigkeit mit Wasser auf annähernd 75 ccm gebracht. Wendet man nicht mehr als 50 mg und nicht weniger als 20—25 mg Invertzucker an, so genügt ein 6 Minuten langes Kochen und man erhält, unabhängig von der Grösse des Kupferüberschusses, auf 1 mg Invertzucker constant 3.40 mg Kupfer als Oxydul ausgefällt. Das Kupferoxydul wird durch ein Soxhlet'sches Asbestfilter filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Wasserstoffstrome reducirt. Will man sich nicht an die engen Grenzen halten, so erhält man je nach der Menge des angewendeten Invertzuckers etwas andere Factoren; man berechnet den Invertzucker aus dem gefundenen Kupfer durch Division durch die Factoren folgender Tabelle; (Kochdauer 9—10 Minuten):

Gefundenes Kupfer		Factor		Invertzucker	
300	mg	3.00	=	100	mg
275	»	3.15	=	87.3	»
250	»	3.26	=	76.4	»
225	»	3.33	=	67.6	»
200	»	3.38	=	59.2	»
175	»	3.40	=	51.5	»
150	»	3.40	=	44.1	»
125	»	3.40	=	36.8	«
100	»	3.40	=	29.4	»
75	»	3.38	=	22.2	»
50	»	3.30	=	15.1	»
25	»	3.15	=	7.9	»

Bei Gegenwart von Rohrzucker werden die Factoren etwas grösser, immer aber ist der Einfluss des Rohrzuckers ein verhältnissmässig geringer, und es macht fast nichts aus, ob 1 Minute mehr oder weniger lange gekocht wird, im Gegensatz zu Fehling'scher Lösung, mit welcher eine einigermaassen genaue gewichtsanalytische Bestimmung des Invertzuckers bei Gegenwart von viel Rohrzucker überhaupt nicht möglich ist. Man wende nicht mehr als 50 mg Invertzucker (= 170 mg Kupfer) an und koche 6 Min. Man berechnet den Invertzucker aus dem gefundenen Kupfer mittelst der Factoren folgender Tabelle:

Gefundenes Kupfer mg	Reiner Invertz.	100 Rohrz. 100 Invertz.	100 Rohrz. 25 Invertz.	100 Rohrz. 10 Invertz.	100 Rohrz. 5 Invertz.	100 Rohrz. 2 Invertz.	100 Rohrz. 1 Invertz.
175	3.40	3.40	3.45	3.46	3.50	3.55	3.65
100	3.40	3.40	3.45	3.46	3.50	3.60	3.75
75	3.38	3.38	3.45	3.45	3.50	3.60	3.75
50	3.30	3.30	3.40	3.40	3.50	3.55	3.75
25	3.15	3.15	3.20	3.20	3.40	3.50	3.75

Für sehr invertzuckerarmen Rohrzucker, wie z. B. Rübenrohzucker, ist die beschriebene Kupferkaliumcarbonatlösung zu concentrirt. Zu diesen für die Rübenzuckerindustrie so wichtigen Untersuchungen eignet sich eine $\frac{1}{5}$ Kupferkaliumcarbonatlösung, enthaltend:

3.6 g $SO_4Cu + 5H_2O$
250 » CO_3K_2
100 » CO_3KH

im L. Diese Lösung reducirt massanalytisch genau den fünften Theil der obigen, nämlich auf 100 ccm Kupferlösung 40 mg Invertzucker,

bei einem Gesammtvolumen von 150 ccm und bei 5 Min. Kochdauer. Die Endreaction ist hier aber wegen der schwächeren Färbung sehr unsicher, so dass fast immer die Gewichtsanalyse vorzuziehen ist. Diese $^1/_5$-Lösung giebt auf 1 mg Invertzucker 2.40 mg Kupfer als Oxydul, und zwar sind wechselnder Kupferüberschuss und Gegenwart von Rohrzucker von noch geringerem Einfluss, als bei der concentrirteren Lösung; auch genügt eine Kochdauer von 5 Min. Die Lösung verträgt starke Verdünnung mit Wasser, ohne sich zu trüben. Folgende Tabelle enthält die Factoren zur Gewichtsanalyse von Invertzucker, mit und ohne Rohrzucker.

Auf 100 Theile Rohrzucker vorhandener Invertzucker:

Gefundenes Kupfer mg	über 10 u. rohrzuckerfrei	10	5	4	3	2	1	0.5	0.2	0.1	0.05
85—40	2.40	2.45	2.47	2.49	2.52	2.57	2.65	2.75	2.90	—	—
40—30	2.35	2.40	2.42	2.45	2.50	2.55	2.60	2.75	3.00	3.30	3.30
30—20	2.20	2.30	2.35	2.37	2.40	2.50	2.55	2.80	3.20	3.30	3.30
20—15	2.15	2.20	2.25	2.27	2.30	2.40	2.55	2.80	3.20	3.30	3.30

Ein Rübenrohzucker, welcher nach einer am 23. März 1890 in Magdeburg ausgeführten Analyse 95.8 pCt. Rohrzucker, 0.75 pCt. Asche und 0.13 pCt. Invertzucker enthielt, wurde von mir am 31. März wie folgt analysirt.

$26^2/_3$ g Substanz wurden mit einigen Tropfen Eisessig zu 100 ccm gelöst, filtrirt, 75 ccm des Filtrats mit überschüssigem Natriumsulfat wieder auf 100 ccm gebracht und filtrirt. Analyse I: 50 ccm des Filtrats (= 10 g Substanz) wurden mit 100 ccm Kupferlösung 5 Min. gekocht und filtrirt etc. Das gefundene Kupfer, 61.5 mg, bei einem annähernden Gehalt von 0.2 Invertzucker zu 100 Rohrzucker, durch den Factor 2.90 zu dividiren = gef. 21.2 mg Invertzucker in 10 g Substanz, oder 0.21 pCt. Analyse II: 25 ccm der in gleicher Weise hergestellten 20procentigen gereinigten Lösung wurden unter Zusatz von 25 ccm Wasser mit 100 ccm Kupferlösung gekocht. Kupfer gefunden 31.7 mg, hier zu dividiren durch den Factor 3.0 = 10.6 mg Invertzucker in 5 g Substanz, oder 0.21 pCt.

Die verdünnte Kupferkaliumcarbonatlösung greift reinen Rohrzucker fast gar nicht an; 100 ccm Lösung mit 50 ccm reiner 20procentiger Rohrzuckerlösung 5 Min. gekocht, gab keine sichtbare Trübung, aber durch Papier filtrirt einen rothen Anflug; quantitative Versuche gaben 3.5 und 4 mg Kupfer. Die Versuche mit einer grobkörnigen Handelsraffinade, einem Krystallzucker und einigen selbst umkrystallisirten chemisch reinen Rohrzuckern gaben gleiche Resultate. Die Einwirkung des Rohrzuckers bei Gegenwart von Invertzucker ist eine

stärkere, doch sind 0.05 pCt. Invertzucker auf 100 Rohrzucker noch annähernd quantitativ zu bestimmen. 2 mg reiner Invertzucker, in 50 ccm Wasser gelöst, konnten durch 5 Min. langes Kochen und Filtriren durch Papier noch sicher nachgewiesen werden.

Es wurden noch viele andere Kupfercarbonatlösungen untersucht; erheblich kupferreichere sind nicht brauchbar, weil sie Kochen nicht vertragen; die an Kohlensäure viel reicheren, nach Soldaini dargestellten Lösungen enthalten wechselnde Mengen von Kaliummono- bezw. -bicarbonat, sind an letzterem viel reicher als die von mir vorgeschlagenen Lösungen und sind weniger brauchbar, weil sie Invertzucker viel langsamer zersetzen.

Hannover, Technisch-chemisches Laboratorium der Hochschule.

155. Robert Otto: Eukairit aus Argentinien.

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

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

Eukairit hat bekanntlich Berzelius ein zunächst von ihm, später von A. E. Nordenskjöld [1]) genauer analysirtes, sehr seltenes Mineral benannt, welches aus gleichen Atomen Silber, Kupfer und Selen besteht und in der Kupfergrube Skrikerum in Smöland (Schweden) in geringer Menge angetroffen worden ist [2]).

Im vergangenen Jahre fand nun Hr. Ingenieur Emil Hünicken in Villa Argentinia, Prov. Rioja, Argentinien, zu Arnango in den Famatina-Andes u. A. ein eigenthümliches Mineral, von welchem er namentlich auf Grund seiner qualitativen Zusammensetzung — zur genauen Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung fehlten ihm die Hülfsmittel — annehmen zu können glaubte, dass es identisch mit dem Eukairit von Skrikerum sei. Dieses Mineral, welches nach einer Beschreibung, die Hr. Hünicken in einer Zeitung von Villa Argentina im Mai d. v. J. gegeben hat [3]), einen metallischen Glanz,

---

[1]) Oefvers. af Akad. Förhandl., 1866, No. 10, S. 361. I. A. Journ. für pract. Chem. 102, 456.

[2]) Der Name Eukairit leitet sich von dem griechischen εὐκαιρος, zur rechten Zeit, ab. Berzelius kam das Mineral sehr gelegen, weil er sich damals gerade mit seinen bekannten Arbeiten über Selen beschäftigte.

[3]) In einem besonderen Artikel: Seltene Mineralien in den Gebirgen von La Rioja.

blättrigen oder splittrigen Bruch besitzt, weich ist, namentlich auf frischem Bruche in der Farbe mit dichtem Bleiglanze übereinstimmt, wird begleitet von Buntkupferkies und anderen »Schwefelungen« des Kupfers sowie deren Zersetzungsproducten und Kalkspath. Sein Vorkommen ist gangförmig, und es setzt der Gang grösstentheils im Kalkstein auf und wird auch von Eruptivgängen durchsetzt. An der Oberfläche nur 1 cm stark, nimmt die Mächtigkeit des Ganges nach der Tiefe zu und beträgt 14 m unter Tage bereits 35 cm.

Durch die gütige Vermittelung des Bruders des Hrn. Hünicken kam das Mineralogische Institut der hiesigen technischen Hochschule in den Besitz einer Stufe des Minerals, und so schien es denn angezeigt, die Frage nach der gemuthmaassten Identität desselben mit dem Eukairit von Smöland zu erledigen. Dieser Aufgabe hat sich theils in jenem Institut auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kloos, theils in meinem Laboratorium auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung Hr. Apotheker Heinr. Fromme aus Jühnde unterzogen [1]).

Die betreffende Stufe zeigte das Mineral in der Form eines kleinkörnigen Aggregates, zum Theil von Kupferglanz umrankt. Letzterer ist häufig in Malachit und Kupferlasur verwandelt und bildet die Begrenzung dieses Minerals gegen die Gangart, welche lediglich aus Kalkspath besteht. Kleine, scharf ausgebildete Kalkspathskalenoëder sind in dem Minerale selbst vielfach eingewachsen. Dieses zeigt einen lebhaften Metallglanz, eine zinnweisse, etwas ins Graue spielende Farbe und hebt sich deutlich von dem schwärzlich bleigrauen Kupferglanze ab. Der Stich ist bleigrau, die Körner haben eine geringe Härte und sind mild bis geschmeidig.

Unter dem Mikroskop zeigten einige Körnchen des Minerals eine würfelförmige Gestalt, womit jedoch nicht gesagt sein soll, dass dieselben aus Würfeln bestanden. Das specifische Gewicht wurde zu 7.641 und 7.661 gefunden.

Zur quantitativen Analyse wurden 1.4185 g des so sorgfältig wie möglich von allen heterogenen Beimengungen befreiten Minerals in fein gepulvertem Zustande mit reiner concentrirter Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung, d. h. so lange digerirt, dass dasselbe bis auf einen im wesentlichen aus schwer löslichem selenigsaurem Silber bestehenden Rückstand — R — sich in Lösung — L — begeben hatte. Nachdem nunmehr die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt war, wurde R auf einem Filter gesammelt, mit Wasser und dann mit wässrigem

---

[1]) Ausführliche Mittheilungen über das Mineral wird Hr. Fromme in kurzer Zeit in der Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie von P. Groth bringen. In diesem Aufsatze soll nur das Wesentlichste der Resultate der Untersuchungen kurz dargelegt werden.

Ammoniak behandelt, wodurch alles selenigsaure Silber leicht in Lösung — L' — übergeführt werden konnte. Was ungelöst blieb, bestand aus einer dunklen kohleartigen Masse, deren Gewicht nach dem Auswaschen und Trocknen 0.007 g, entsprechend ungefähr 0.5 pCt. vom angewandten Mineral, betrug. Die vereinigten Lösungen — L, L' — wurden nun zunächst mit Salzsäure zur Fällung des Silbers, dann, nach Entfernung des Chlorsilbers, zur Abscheidung des Kupfers mit Natronlauge versetzt und schliesslich, nach Beseitigung des Kupferoxydhydrats, zur Fällung des Selens mit Salzsäure und schwefliger Säure behandelt. Das Kupferoxydhydrat wurde, nachdem es in verdünnter Salzsäure aufgenommen war, in Schwefelkupfer und dieses auf bekannte Weise in Halbschwefelkupfer übergeführt.

Gefunden in 1.4115 g [1])

AgCl	0.8011 g,	entsprechend	42.7 pCt.	Ag
Cu_2S_2	0.4502 »	»	25.5 »	Cu
Se	0.4450 »	»	31.5 »	Se

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass das Mineral aus Eukairit besteht.

	Ber. für AgCuSe		Gefunden	
Ag	108.0	43.1	42.7	42.7 pCt.
Cu	63.4	25.3	25.5	25.5 »
Se	79.0	31.6	31.5	— »
	250.4	100.0		

Nordenskjöld fand, ausser Spuren von Thallium und 0.4 pCt. Eisen, bei der einen Analyse des Minerals von Skrikerum 42.6 pCt. Silber und 24.9 pCt. Kupfer, bei der anderen 44.2 pCt. Silber, 25.8 pCt. Kupfer und 32.0 pCt. Selen. Diese Zahlen stimmen mit Berzelius' Zahlen einigermaassen überein, wenn man in dessen Analyse 8.9 pCt. fremde Beimengungen abzieht und den Verlust als Selen in Rechnung bringt. Dann ergeben sich für Silber 42.7 pCt., für Kupfer 25.3 pCt. und für Selen 32 pCt.

[1]) d. i. die Menge des Minerals, welche nach Abzug von 0.007 g fremder, in Salpetersäure etc. nicht löslicher Beimengungen von der angewandten Menge (1.4185) sich ergiebt.

156. A. Bistrzycki: Ueber die Einwirkung von *o*-Diaminen auf Phtalaldehydsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Februar vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich die Einwirkung von *o*-Diaminen auf Opiansäure untersucht [1]). Da es mir nicht gelang, die zwischen jenen Körpern eintretende Reaction aufzuklären, schien es wünschenswerth, ein einfacheres Analogon der Opiansäure der gleichen Reaction zu unterwerfen. Ein solches liegt nun in der von Racine in Graebe's Laboratorium entdeckten Phtalaldehydsäure [2]), $C_6H_4<\overset{CO_2H}{CHO}\ \overset{(1)}{(2)}$, vor, deren Studium nach dieser Richtung Hr. Prof. Graebe mir auf meine Bitte gütigst überliess.

Die unten näher beschriebenen Versuche haben bis jetzt ergeben, dass ein Molekül *o*-Diamin auf ein Molekül Phtalaldehydsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser und 2 Atomen Wasserstoff reagirt, wie es z. B. für das Toluylendiamin die folgende Gleichung angiebt:

$$C_7H_6(NH_2)_2 + C_6H_4<\overset{CO_2H}{CHO} = C_{15}H_{12}O_2N_2 + H_2O + H_2.$$

Da die entstehende Verbindung noch den Charakter einer Säure besitzt, kann nur die Aldehydgruppe das Sauerstoffatom für das austretende Molekül Wasser geliefert haben in der Art, dass sich eine intermediäre Verbindung

$$C_7H_6<\overset{NH}{NH}>CH.C_6H_4.CO_2H \text{ oder } C_7H_6<\overset{N=CH.C_6H_4.CO_2H}{NH_2}$$

bildet.

Aus dieser spalten sich nun zwei Wasserstoffatome ab, sehr wahrscheinlich unter Bildung einer Amidinverbindung

$$C_7H_6<\overset{N}{\underset{NH}{\diagup\!\diagdown}}C.C_6H_4.CO_2H,$$

ganz wie es Hinsberg bei der Einwirkung von o-Toluylendiamin auf Isobutylaldehyd beobachtet hat [3]), bei welcher Reaction Isobutenyldiamidotoluol entsteht:

$$C_7H_6<\overset{NH_2}{NH_2} + OCH.C_3H_7 = C_7H_6<\overset{N}{\underset{NH}{\diagup\!\diagdown}}C.C_3H_7 + H_2O + H_2.$$

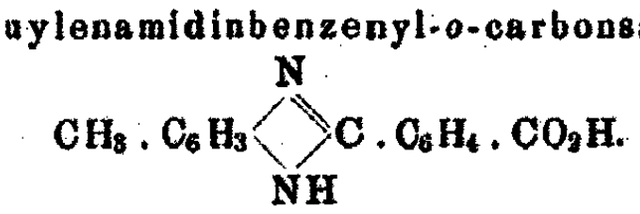
Der austretende Wasserstoff entweicht in den vorliegenden Fällen nicht als solcher, sondern bewirkt Nebenreactionen, infolge deren die

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2523.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 239, 81.
[3]) Diese Berichte XX, 1589.

Ausbeute an dem Hauptproduct sich wenig befriedigend gestaltet. Auf Grund der obigen Auseinandersetzung betrachte ich die Hauptproducte der zwischen *o*-Diaminen und Phtalaldehydsäure eintretenden Reaction als Amidine und nenne die aus *o*-Toluylendiamin so entstehende Verbindung

Toluylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure,



Zur Darstellung dieses Körpers mischt man die heissen, wässerigen Lösungen äquimolecularer Mengen von *o*-Toluylendiamin, $C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . NH_2$ (= 1 : 3 : 4), und Phtalaldehydsäure zusammen. Sofort scheidet sich ein hellorange gefärbter Niederschlag aus, der beim Kochen des Reactionsgemisches schnell etwas harzig wird, jedoch beim Erkalten der Flüssigkeit eine körnige Beschaffenheit annimmt. Man kann die Reaction auch in alkoholischer Lösung vor sich gehen lassen; die Abscheidung des Niederschlages erfolgt dann langsamer, doch ohne Verharzung. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Product wurde mit heissem Alkohol zerrieben, wobei es sich merklich heller färbte und aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die ausgefallene, rein weisse Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N_2$
C	71.46	—	—	71.43 pCt.
H	5.02	—	—	4.76 »
N	—	11.55	11.32	11.11 »

Die Substanz krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, die bei 258° unter Zersetzung und nach vorheriger allmähliger Gelbfärbung schmelzen. In Wasser, Chloroform, Aceton, Aether, Toluol ist die Verbindung sehr wenig oder garnicht löslich, sehr schwer löslich in siedendem, absolutem Alkohol, aus dem sie sich indessen ziemlich gut umkrystallisiren lässt. Eisessig und Mineralsäuren, wie auch die Lösungen von Aetzalkalien und Alkalicarbonaten lösen den Körper leicht und schon in der Kälte. — Die Ausbeute an roher Amidincarbonsäure betrug gewöhnlich etwa 40 pCt. der theoretischen, bisweilen etwas mehr.

Um mich von der Allgemeinheit der Reaction zu überzeugen, liess ich noch einige andere *o*-Diamine auf Phtalaldehydsäure wirken. Gewöhnlich gelangten alkoholische Lösungen der Componenten zur Verwendung. Die entstehenden Verbindungen unterscheiden sich in ihren äusseren Eigenschaften so wenig von einander, dass es unnöthig ist, dieselben hier im Einzelnen zu beschreiben. Es genügt zu er-

wähnen, dass alle diese Körper in mikroskopischen Krystallen erhalten wurden, welche in den meisten indifferenten Lösungsmitteln unlöslich oder schwer löslich waren. Im Capillarrohr erhitzt, färbten sie sich vor der Zersetzung mehr oder minder gelb.

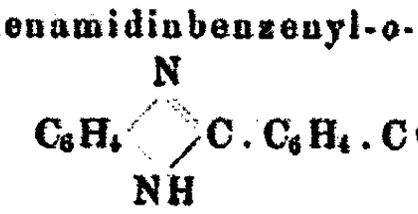
Dargestellt wurden

Bromtoluylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure,

aus dem unten beschriebenen *m*-Brom-*m*-*p*-toluylendiamin. Zersetzt sich bei 267°. Wurde zur Analyse aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2N_2Br$
C	54.73	—	54.38 pCt.
H	3.56	—	3.32 »
Br	—	24.25	24.17 »

Phenylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure,

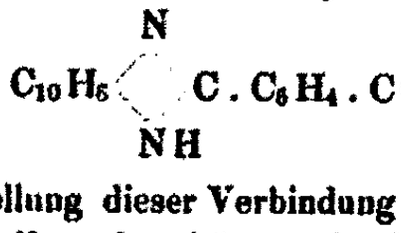


Aus *o*-Phenylendiamin und Phtalaldehydsäure. Zersetzt sich bei 266°. Aus absolutem Alkohol zur Analyse umkrystallisirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$
C	70.56	70.59 pCt.
H	4.53	4.20 »

Die Verbindung ist isomer mit der von Brückner und Stoddart beschriebenen [1]) Anhydrobenzamidotoluylsäure, in welcher sich die Carboxylgruppe in Parastellung zum Benzenyl-Kohlenstoffatom befindet.

Naphtylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure,



Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche *o*-Naphtylendiamin wurde schnell und schön nach dem Verfahren von Bamberger [2]) erhalten. Die Amidincarbonsäure lässt sich schwer reinigen, am besten noch, indem man sie in heissem Eisessig löst und durch Wasserzusatz zur langsamen Ausscheidung bringt. Zersetzt sich bei etwa 280°.

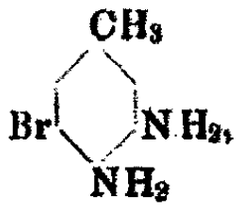
[1]) Ann. Chem. Pharm. 205, 118.

[2]) Diese Berichte XXII, 1876.

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$
C	74.52	9.51	75.00 pCt.
H	4.55	—	4.17 »
N	—	9.51	9.72 »

Mit dem Studium der weiteren Reactionen der vorstehend beschriebenen Verbindungen, das mir insbesondere den strengen Nachweis ihrer Amidinnatur ermöglichen soll, bin ich beschäftigt.

Das oben erwähnte, bisher noch nicht beschriebene *m*-Brom-*m*-*p*-Tolylendiamin,



erhält man relativ rasch und leicht auf folgende Weise: *m*-Nitro-*p*-toluidin [1]) wird in alkoholischer Lösung bromirt [2]) und das entstandene Bromnitrotoluidin mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Aus dem Reductionsgemisch scheidet sich beim Erkalten ein Zinndoppelsalz aus, das abgesaugt und in Wasser gelöst wird. Diese Lösung wird mit Kalilauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der abgehobene Aether hinterlässt beim Abdestilliren die Base als gelblich-weisse Masse, welche in einer geringen Menge kochenden Alkohols gelöst und durch allmählichen Wasserzusatz ausgefällt wird. Die im Vacuum getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

	Gefunden			Ber. für $C_7H_9N_2Br$
	I.	II.	III.	
C	41.85	—	—	41.79 pCt.
H	4.76	—	—	4.48 »
N	—	14.20	—	13.93 »
Br	—	—	39.89	39.80 »

Das Bromtoluylendiamin krystallisirt in langen flachen Nadeln, die nach vorherigem Erweichen bei 81—82° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol sehr leicht löslich, in Wasser wenig löslich, durch Ligroïn aus der Benzollösung schön fällbar.

Bei der kleinen Anzahl von relativ leicht zugänglichen *o*-Diaminen und Substitutionsproducten derselben schien es angezeigt, dieses Bromdiamin etwas näher zu charakterisiren, eine Arbeit, welche Hr. Hartmann auf meine Veranlassung übernahm (vergl. die folgende Abhandlung). Dabei wurde das Bromdiamin auch mit Essigsäureanhydrid acetylirt. Zu unserem Erstaunen entstand nicht die Anhydro-

---

[1]) Am bequemsten darstellbar nach Kleemann, diese Berichte XIX, 336.
[2]) Hand, Ann. Chem. Pharm. 234, 158.

base, sondern eine Diacetylverbindung. Obwohl sich hierbei annehmen liess, dass das der einen Amidogruppe benachbarte Bromatom einen gewissen Einfluss auf die Acetylirbarkeit derselben ausübe, sah ich mich doch durch den unerwarteten Verlauf der Reaction veranlasst, das Tolylendiamin selbst mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren. Auch hier entstand ein Diacetyltolylendiamin, Schmp. 210°, nicht die Anhydrobase. Will man diese letztere erhalten, so muss man mit Eisessig acetyliren [1]). Hieraus geht hervor, dass Essigsäureanhydrid auf *o*-Diamine wesentlich anders wirkt als Eisessig. Man hätte diesen Schluss schon aus einigen früheren Angaben ziehen können, nach welchen beim Behandeln von *o*-Diaminen (z. B. Nitrophenylendiamin [2]), $C_6H_3.NO_2.NH_2.NH_2 = (1:3:4)$ oder *o*-Naphtylendiamin [3])) mit Essigsäureanhydrid Diacetylderivate entstanden waren. Allein man scheint eine solche Diacetylirung als Ausnahmefall betrachtet zu haben, während sie in Wirklichkeit die Regel ist, sobald man ein Diamin mit dem Säureanhydrid behandelt.

Ueber die Diacetylverbindungen und analoge Säurederivate der *o*-Diamine werde ich demnächst ausführlicher berichten.

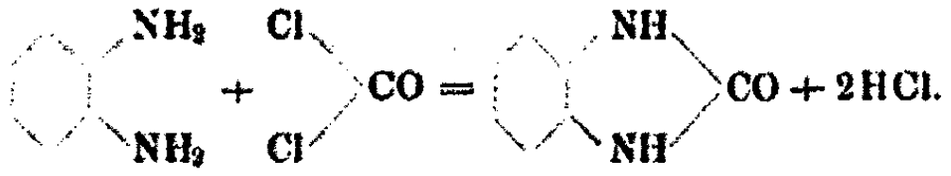
Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

---

157. A. Hartmann: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf *o*-Diamine.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Februar von Hrn. Bistrzycki.)

Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Diamine liegt bis jetzt nur eine Angabe von Michler und Zimmermann [4]) vor, welche Phosgen auf *m*-Phenylendiamin einwirken liessen. Hr. Prof. Liebermann veranlasste mich daher, die *o*-Diamine in ihrem Verhalten gegen Phosgen, namentlich mit Bezug auf die Bildung ringförmig geschlossener Harnstoffe zu untersuchen. Die Reaction verläuft allgemein in der durch die folgende Gleichung für Phenylendiamin angegebenen Weise:



[1]) Ladenburg, diese Berichte VIII, 677.
[2]) Ladenburg, diese Berichte XVII, 150.
[3]) Lawson, diese Berichte XVIII, 801.
[4]) Diese Berichte XIV, 2177.

Man gelangt so zu substituirten Harnstoffen, welche zum Theil schon von anderer Seite nach anderen Methoden dargestellt worden sind.

o-Phenylenharnstoff, $C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO$.

Zu *o*-Phenylendiaminchlorhydrat, welches in einigen Tropfen Wasser gelöst war, fügt man etwas mehr als die für ein Molekül berechnete Menge Phosgen, in Toluol gelöst, und erhitzt das Gemisch im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, um die schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnende Reaction zu vollenden. Man erhält eine weisse, breiige Masse, die im feuchten Zustande sich an der Luft röthlich färbt. Beim Trocknen auf Porzellan giebt sie Salzsäure ab, ist also vermuthlich das wenig beständige, salzsaure Salz des *o*-Phenylenharnstoffs. Das Rohproduct wurde aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, dem etwas Ammoniak hinzugefügt wurde, um etwa noch vorhandenes salzsaures Salz zu zerstören. So erhält man weisse, glänzende Blättchen, die bei 307—308° schmelzen und sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, Benzol und Toluol lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6N_2O$
C	62.80	62.69 pCt.
H	4.85	4.48 »

Denselben Phenylenharnstoff hat bereits Rudolph[1]) durch Erhitzen von *o*-Amidophenylurethan, $C_6H_4<^{NH_2}_{NH.CO.OC_2H_5}$, und Sandmeyer[2]) aus dem Aethoxymethenylphenylendiamin erhalten. Letzterer giebt der Verbindung die Formel $C_6H_4<^{NH}_{N}>C.OH$. Dagegen ist die von Bendix[3]) dargestellte Verbindung $C_7H_6N_2O$, welche er als Phenylenharnstoff bezeichnet, nicht die Verbindung $C_6H_4<^{NH}_{NH}>CO$, da Bendix' Substanz bereits bei 129—130° schmilzt. Sie hat vielmehr, ihrer Entstehungsweise entsprechend:

$$C_6H_4<^{OH}_{NH.CS.NH_2} = H_2S + C_6H_4<^{O}_{N}>C.NH_2,$$

offenbar die Formel $C_6H_4<^{O}_{N}>C.NH_2$, welche ihr bereits Beilstein[4]) beilegt.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1296.
[2]) Diese Berichte XIX, 2654.
[3]) Diese Berichte XI, 2264.
[4]) Beilstein, Handbuch, 2. Aufl. Bd. II, 460.

o-Toluylenharnstoff, $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CO$.

m-p-Toluylendiamin, $C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . NH_2$ (1 : 3 : 4), in Benzollösung in der gleichen Weise wie oben mit Phosgen behandelt, liefert den *o*-Toluylenharnstoff. Derselbe schmilzt bei 291—292° und löst sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Toluol. Aus Wasser, in dem er ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, scheidet er sich in mikroskopischen Krystallen ab.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2O$
C	65.02	64.86 pCt.
H	5.64	5.41 »
N	19.07	18.92 »

Dieser Toluylenharnstoff ist bereits auf verschiedenen Wegen erhalten worden: sowohl von Mönkeberg[1]) durch Erhitzen von Amidotoluylenurethan, $C_6H_3(CH_3) < \begin{matrix} NH \\ NH . CO . OC_2H_5 \end{matrix}$, als auch von Sandmeyer[2]) aus Aethoxymethenyltoluylendiamin, $C_7H_6 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C . OC_2H_5$, sowie durch Zusammenschmelzen von Harnstoff und Toluylendiamin und endlich von Lellmann und Bonhöffer[3]) aus Diphenyl-*m*-Amido-*p*-Tolylharnstoff.

In analoger Weise wurde der *o*-Naphtylenharnstoff dargestellt, doch habe ich denselben wegen seiner Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln noch nicht ganz rein erhalten. Schmelzpunkt etwa 380°.

Bromtoluylenharnstoff, $CH_3 . C_6H_2(Br) < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CO$,

wurde aus dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *m*-Brom-*m-p*-Toluylendiamin auf dieselbe Art erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er schmilzt bei 324—325° und löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser, wenig in Benzol und Aether.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7BrN_2O$
C	42.56	42.29 pCt.
H	3.41	3.08 »

Im Anschluss an den obigen vom *m*-Brom-*m-p*-Toluylendiamin sich ableitenden Harnstoff habe ich auf Veranlassung des Hrn. A. Bistrzycki.

[1]) Inaug.-Diss. Göttingen 1884.
[2]) Diese Berichte XIX, 2651.
[3]) Diese Berichte XX, 2124.

aus dem in der vorstehenden Abhandlung entwickelten Grunde, noch einige andere Derivate desselben Diamins untersucht.

Diacetylbromtoluylendiamin, $C\overset{1}{H}_3 . C_6 H_2 . \overset{5}{Br} . (N\overset{3}{H} . C_2\overset{4}{H}_3O)_2$.

Bromtoluylendiamin, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise acetylirt, liefert eine bei 222—223° schmelzende Verbindung, die auffallenderweise nicht das erwartete Anhydro-, sondern das Diacetylproduct ist. Sie löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, schwieriger in Wasser, Benzol, Toluol. Die aus Wasser erhaltenen glänzenden, weissen Nadeln liefern Analysenzahlen, welche die Verbindung als ein Diacetylderivat erkennen lassen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}BrN_2O_2$
C	46.58	46.32 pCt.
H	4.99	4.56 »
N	10.14	9.82 »
Br	28.28	28.07 »

Erhitzt man die Diacetylverbindung über ihren Schmelzpunkt, so bildet sich unter Abspaltung von Essigsäure das unten beschriebene Aethenylbromtoluylenamidin:

$$CH_3C_6H_2(Br)<\begin{matrix}NH . C_2H_3O\\NH . C_2H_3O\end{matrix}$$

$$= CH_3 . C_6H_2(Br)<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C . CH_3 + C_2H_3O . OH.$$

Monoacetylbromtoluylendiamin, $CH_3 . C_6H_2(Br)<\begin{matrix}NH_2\\NH . C_2H_3O.\end{matrix}$

Zu der Monoacetylverbindung gelangt man, indem man *m*-Nitro-*m*-Brom-*p*-Acettoluid[1]) mit Zinnchlorür und Salzsäure unter guter Kühlung reducirt. Die erhaltene Lösung, wieder unter guter Kühlung im Scheidetrichter mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, lässt beim Abdestilliren des Aethers ziemlich grosse Krystalle zurück, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 167—168° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}BrN_2O$
C	44.37	44.44 pCt.
H	4.61	4.56 »
N	11.74	11.52 »

Aethenylbromtoluylenamidin, $CH_3 . C_6H_2(Br)\begin{matrix}NH\\ \diagup\\ \diagdown\\ N\end{matrix}C . CH_3$.

Erhitzt man Diacetylbromtoluylendiamin oder Monoacetylbromtoluylendiamin über ihren Schmelzpunkt oder nimmt man die Re-

[1]) Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 192. 292.

duction des Nitrobromacettoluids in der Wärme vor, so erhält man die oben genannte Anhydrobase. Dieselbe schmilzt bei 197—198° und löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser und Benzol. Man erhält sie aus Alkohol in weissen Prismen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9N_2Br$
C	47.88	48.00 pCt.
H	4.29	4.00 »
N	12.69	12.44 »
Br	35.56	35.56 »

Dibenzoylbromtoluylendiamin, $CH_3 . C_6H_3(Br) < \begin{matrix} NH . COC_6H_5 \\ NH . COC_6H_5 \end{matrix}$.

Fügt man zu Bromtoluylendiamin überschüssiges Benzoësäureanhydrid, beide in Benzol gelöst, und kocht die Flüssigkeit am Rückflusskühler, so scheidet sich zunächst eine weisse Masse aus (vermuthlich die Monobenzoylverbindung), die sich bei weiterem Kochen löst. Das beim Erkalten sich ausscheidende Dibenzoylderivat löst sich sehr leicht in Alkohol, schwieriger in Benzol, aus welchem es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 244° anschiesst.

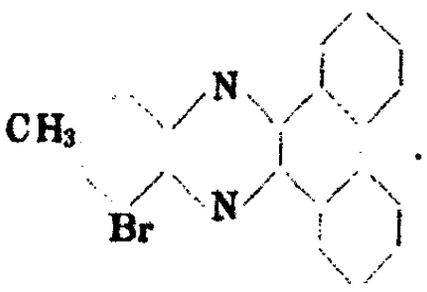
	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{17}BrN_2O_2$
C	61.48	61.61 pCt.
H	4.33	4.16 »

Diphenylbromtoluchinoxalin, $C_7H_3Br < \begin{matrix} N=C-C_6H_5 \\ N=C-C_6H_5 \end{matrix}$.

Moleculare Mengen Bromtoluylendiamin und Benzil wurden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schied sich eine weisse Substanz aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 153—154°.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{15}N_2Br$
C	67.16	67.20 pCt.
H	4.21	4.00 »

Bromtoluphenanthrazin,



Phenanthrenchinon wird in möglichst wenig lauwarmem Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der molecularen Menge Bromdiamin, gelöst in Alkohol, übergossen. Der sich ausscheidende gelbe Körper liefert beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 209—210°.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{13}BrN_2$
C	67.69	67.56 pCt.
H	3.72	3.49 »
N	8.01	7.51 »
Br	21.41	21.45 »

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

158. Robert Otto: Ueber das Verhalten des Natriumphenylmercaptids gegen Isobutylenbromid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. April.)

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

Bei Gelegenheit einer grösseren von Hrn. F. Bormann auf meine Veranlassung begonnenen Arbeit über die höheren Glieder der Reihe von Disulfonen, als deren Anfangsglied sich das vor längerer Zeit von mir in Gemeinschaft mit H. Damköhler eingehend untersuchte Aethylidendiphenylsulfon[1]) ansehen lässt, stellte Hr. Bormann u. A. aus benzolsulfinsaurem Natrium und Isobutylenbromid das Isobutylendiphenylsulfon:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C.SO_2C_6H_5.CH_2.SO_2C_6H_5$$

dar. Bei der schlechten Ausbeute, die sich auf diesem Wege ergab, lag es nahe, zur Darstellung des Sulfons einen anderen Weg, den der Oxydation des entsprechenden Thioäthers, zu betreten. Als demnach Bormann Natriumphenylmercaptid und Isobutylenbromid aufeinander einwirken liess, zeigte sich, dass diese Verbindungen keineswegs in normaler Weise, also gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr.CH_2Br + 2C_6H_5SNa = 2NaBr$$

$$+ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CSC_6H_5.CH_2SC_6H_5$$

---

[1]) Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 30, 171 und 321.

aufeinander reagiren, sondern sich, anscheinend quantitativ, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CBr\,.\,CH_2Br + 2\,C_6H_5SNa = 2\,NaBr + (C_6H_5)_2S_2 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH_2\,,$$

unter Bildung von Bromnatrium zu Phenyldisulfid und Isobutylen zersetzen. Letzteres konnte mit Leichtigkeit durch Ueberführung in das bei 98—99° siedende Jodid des tertiären Butylalkohols:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CJ-CH_3$$

(mittelst Jodwasserstoffs) nachgewiesen werden.

Diese auffallende Reaction lässt es angezeigt erscheinen, zur Ermittlung der hier etwa stattfindenden Gesetzmässigkeiten das Verhalten von ähnlichen Halogensubstituten von Kohlenwasserstoffen wie auch nahe verwandten Verbindungen gegen Mercaptide experimentell festzustellen.

Indem ich mir das sich hiernach ergebende Arbeitsgebiet vorbehalten haben will, bemerke ich noch, dass allem Anschein nach Trimethyläthylenbromid: $(CH_3)_3.CBr.CHBr(CH_3)$ sich ähnlich wie Isobutylenbromid gegen Natriumphenylmercaptid verhält[1]), und dass auch der Trichloracetester mit Natriumphenylmercaptid unter Bildung von Phenyldisulfid reagirt.

---

159. H. Limpricht: Ueber die Hydrazobenzoldisulfonsäure.

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

Vor zehn Jahren liess ich die bei Reduction der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung sich bildenden Verbindungen untersuchen, die als Azoxybenzolsulfonsäure, Azobenzolsulfonsäure und Hydrazobenzolsulfonsäure beschrieben wurden[2]). Bald darauf sprach

---

[1]) Bei Einwirkung von Natriumphenylmercaptid auf käufliches Amylenbromid, bekanntlich ein Gemenge von Trimethyläthylenbromid und Methyläthyläthylenbromid, wurde eine reichliche Menge eines bei 36—38° siedenden flüssigen Productes, wahrscheinlich Trimethyläthylen, erhalten.

[2]) Mahrenholtz und Gilbert, Ann. Chem. Pharm. 202, 331.
Brunnemann, Ann. Chem. Pharm. 202, 340.
Balentine, Ann. Chem. Pharm. 202, 351.
Jordan, Ann. Chem. Pharm. 202, 360.

G. Schultz[1]) die Vermuthung aus, dass die für Hydrazobenzolsulfonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}SO_3H\\NH\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\\SO_3H\end{matrix}$$

gehaltene Säure eine Benzidindisulfonsäure

$$C_6H_3<\begin{matrix}SO_3H\\NH_2\end{matrix}$$

$$C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}$$

sei, die sich aus jener unter Einwirkung von Mineralsäuren durch Umlagerung gebildet habe. Erst in letzter Zeit hatte ich Gelegenheit, dieser Frage wieder näher zu treten. Dass die von Schultz ausgesprochene Ansicht richtig ist, darüber kann heute kein Zweifel mehr herrschen, aber es treten dann wieder neue Fragen auf, die nur durch den Versuch beantwortet werden können.

Wenn die sogenannte Hydrazobenzol(di)sulfonsäure eine Benzidindisulfonsäure ist, welche Eigenschaften besitzt dann die wirkliche Hydrazobenzoldisulfonsäure?

Die Isolirung dieser Säure stellte ich mir zunächst zur Aufgabe und wurde dabei durch Dr. Neumann unterstützt.

Es war vorauszusehen, dass die Versuche nur Erfolg haben könnten, wenn erstens die Berührung der Hydrazosäure mit freien Mineralsäuren vermieden würde, weil diese ihre Umlagerung zu einer Benzidinverbindung veranlassen, und zweitens die Luft so viel wie möglich abgehalten würde, um die in alkoholischer Lösung so leicht stattfindende Oxydation der Hydrazosäure zur Azosäure zu verhindern. Aber trotz aller Vorsicht ist es nicht gelungen, die Hydrazobenzoldisulfonsäure in ganz reinem Zustande zu erhalten. Auf ihr Vorhandensein konnte nur aus den folgenden Eigenschaften geschlossen werden:

Sie ist leicht löslich in Wasser und ihre Lösungen sowie die ihrer Salze reduciren schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung nach einigen Secunden; auch aus der Fehling'schen Lösung scheiden sie Kupferoxydul ab, jedoch ist diese Reaction nicht so empfindlich. Versetzt man ihre Lösung mit Salzsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit die charakteristischen Krystalle der schwer löslichen Benzidindisulfonsäure ab. Die Hydrazobenzoldisulfonsäure unterscheidet sich also von der letzteren namentlich durch ihre Leichtlöslichkeit und ihre reducirenden Eigenschaften, von der *m*-Amidobenzolsulfonsäure, die sehr oft gleichzeitig mit ihr entsteht, ebenfalls durch ihre Fähig-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 314.

keit alkalische Silber- und Kupferlösung zu reduciren, sowie dadurch, dass diese Amidosäure von den Mineralsäuren nicht verändert wird und in alkalischer Lösung nicht durch Sauerstoffaufnahme in die gelb gefärbte Azosäure übergeht.

Versetzt man eine Auflösung des *m*-Azobenzoldisulfonsauren Kaliums mit basisch essigsaurem Blei, so entsteht ein schön rother, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der selbst in kochendem Wasser kaum löslich ist und daher mit diesem bis zur vollständigen Entfernung der Kaliumsalze ausgewaschen werden kann. Er verliert nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 110° kein Wasser und lieferte bei einer Analyse 57.8 pCt. Blei, ist also ein basisches Bleisalz der Azobenzoldisulfonsäure.

Wird dieses Bleisalz mit Wasser zum dünnen Brei angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so ist in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit Hydrazobenzoldisulfonsäure enthalten.

1. Es wurden 10 g des Salzes mit kaltem Wasser angerührt und nur so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis von dem rothen Bleisalz nichts mehr zu erkennen war. Das gelb gefärbte Filtrat gab zwar mit Silberlösung die Reaction auf die Hydrazosäure, aber die intensiv gelbe Farbe deutete auf noch viel unveränderte Azosäure.

2. Das mit kaltem Wasser angerührte azobenzolsulfonsaure Blei wurde durch längere Zeit fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt und das jetzt farblose Filtrat durch Abdampfen in einer Retorte concentrirt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit stark gelb und schied Benzidindisulfonsäure in solcher Menge aus, dass wegen des heftigen Stossens die Destillation unterbrochen werden musste.

Die Retorte wurde verkorkt, nach 24 Stunden die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Benzidindisulfonsäure abgegossen und wieder in einer Retorte abgedampft. Die concentrirte Lösung erstarrte in einem verschlossenen Kölbchen nach einiger Zeit unter Abscheidung feiner weisser Nadeln, die sich unter Zurücklassung von wenig Benzidindisulfonsäure ziemlich leicht in kaltem Wasser wieder lösten, aber zum grössten Theil aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure bestanden.

Mehrere in ähnlicher Weise ausgeführte Versuche, deren nähere Beschreibung ich hier unterlassen kann, führten zu den folgenden Resultaten: Bei Zersetzung des in kaltem Wasser suspendirten azobenzoldisulfonsauren Bleies mit Schwefelwasserstoff entsteht bei länger dauernder Einwirkung Hydrazobenzoldisulfonsäure, zugleich aber durch Aufnahme von mehr Wasserstoff auch *m*-Amidobenzolsulfonsäure. Beim Abdampfen der Lösung tritt häufig, aber nicht immer, Gelb-

färbung ein und auch bei Abwesenheit von Mineralsäuren Abscheidung von Benzidindisulfonsäure. Die freie Hydrazobenzoldisulfonsäure oxydirt sich nicht oder wenigstens nur unbedeutend an der Luft, bei mehreren Versuchen lieferte das Filtrat vom Schwefelblei beim Verdunsten in einer Schale auf dem Wasserbade einen weissen krystallinischen Rückstand, in dem nur Benzidindisulfonsäure, Hydrazobenzoldisulfonsäure und *m*-Amidobenzolsulfonsäure nachgewiesen werden konnte.

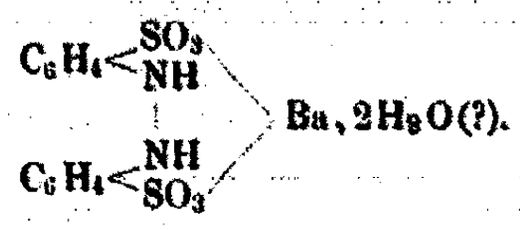
Bei einem Versuche wurde die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit in zwei Theile getheilt, der eine nach Zusatz von Salzsäure eingedampft und der andere mit Baryumcarbonat gesättigt. Die mit Salzsäure vermischte Lösung hinterliess eine gelbe krystallinische Masse, die aus Benzidindisulfonsäure und etwas Azobenzoldisulfonsäure bestand; letztere, mit wenig kaltem Wasser extrahirt, wurde durch Zinnchlorür in Benzidindisulfonsäure übergeführt. Die mit Baryumcarbonat neutralisirte Lösung setzte beim Eindampfen röthlich gefärbte Krystalle des hydrazobenzoldisulfonsauren Baryums ab, die aus ammoniakalischer Silberlösung momentan Silber ausschieden, die röthliche Färbung wurde von einer Verunreinigung durch die Azosäure herbeigeführt.

3. Das azobenzoldisulfonsaure Blei wurde mit heissem Wasser übergossen und das Gefäss während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs in einem Wasserbade erwärmt. Das farblose Filtrat hinterliess beim Eindampfen in einer Schale einen grauen krystallinischen Rückstand, der nur zum Theil in Wasser leicht löslich war. Das schwerer Lösliche war ein Gemenge von *m*-Amidobenzolsulfonsäure mit Benzidindisulfonsäure; das Leichtlösliche lieferte beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure wieder eine graue krystallinische Masse, die bis auf wenig Amidosäure von kaltem Wasser leicht aufgenommen wurde. Aus dieser Lösung endlich wurde beim Verdunsten die Hydrazobenzoldisulfonsäure so rein gewonnen, wie ich sie überhaupt erhalten konnte.

Sie bildet feine weisse Nadeln, die unter dem Mikroskop sogleich von den solideren Krystallen der Benzidindisulfonsäure zu unterscheiden sind, löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung auf Zusatz des mehrfachen Volumens Alkohol nicht gefällt. Auf dem Platinblech verkohlt sie, ohne vorher zu schmelzen. Dass sie stark reducirend wirkt, von Mineralsäuren in Benzidindisulfonsäure verwandelt wird und beim Abdampfen ihrer alkalischen Lösung in Azobenzoldisulfonsäure übergeht, ist schon erwähnt.

Die Ausbeute an Hydrazobenzoldisulfonsäure, welche man schliesslich bei diesem Verfahren erhält, ist nur gering und eine Verunreinigung mit Amidobenzolsulfonsäure nicht ausgeschlossen.

Hydrazobenzoldisulfonsaures Baryum.



Ba, $2H_2O$(?).

Das aus Aether umkrystallisirte Chlorür der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure wurde durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr zersetzt, die Lösung abgedampft und der Rückstand so oft wieder in Wasser gelöst und abgedampft, bis mit Silberlösung keine Salzsäure mehr nachgewiesen werden konnte. Die reine Nitrobenzolsulfonsäure wurde mit dem doppelten Gewicht Barythydrat und Wasser in einem Kolben gelöst und während des Erwärmens auf dem Wasserbade so lange Zinkstaub zugefügt, bis die zuerst gelbe Lösung wieder vollkommen farblos geworden war. Ohne zu filtriren wurde die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, zur Fällung des noch in Lösung befindlichen Baryumcarbonats einige Zeit gekocht, dann siedend heiss in eine Retorte filtrirt und darin eingedampft. Aus der concentrirten Lösung krystallisirte bei mehrtägigem Stehen in einem verschlossenen Kölbchen das hydrazobenzoldisulfonsaure Baryum aus. — Bei einigen Versuchen wurde die Luft während des Abdampfens durch eingeleitete Kohlensäure abgehalten, doch zeigte sich dieses als unnöthig, wenn nur immer die Flüssigkeit in vollem Sieden erhalten wird. Eine sehr schwache Gelbfärbung lässt sich kaum vermeiden; die Menge des gebildeten azobenzoldisulfonsauren Baryums ist jedoch nur sehr gering.

Das hydrazobenzoldisulfonsaure Baryum scheidet sich in weissen oder schwach gelblich gefärbten Krystallkrusten ab, die unter dem Mikroskop aus Blättchen zusammengesetzte Rosetten erkennen lassen. In heissem Wasser löst es sich nur langsam auf, krystallisirt aber erst nach längerem Stehen wieder aus. In Alkohol (95 pCt.) ist es ganz unlöslich und wird von demselben aus der wässrigen Lösung gefällt. Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung reducirt es schon in der Kälte.

Die concentrirte Lösung des Baryumsalzes, mit überschüssiger Essigsäure und dem mehrfachen Volumen Weingeist vermischt, setzt wieder Krystalle des Baryumsalzes ab.

Basisch essigsaures Blei und essigsaures Quecksilberoxyd bringen in der concentrirten Lösung des Baryumsalzes keinen Niederschlag hervor, während die Lösung des benzidinsulfonsauren Natriums durch beide gefällt wird.

1.130 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 150° 0.093 g Wasser = 8.2 pCt. Wasser.

0.3764 g bei 150° getrocknet lieferten 0.1818 g Baryumsulfat = 28.4 pCt. Baryum.

	Berechnet	Gefunden
2 Mol. Krystallwasser	7.0	8.2 pCt.
» Baryum	28.6	28.4 »

Die kalte wässrige Lösung des Baryumsalzes wurde mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass noch eine geringe Menge Baryum gelöst blieb, das Filtrat dann weit eingedampft und in einem Kölbchen mit dem mehrfachen Volumen Alkohol vermischt. Nach 24 Stunden hatte sich das unveränderte Baryumsalz abgesetzt und die abgegossene gelbe Lösung lieferte nach dem Verdampfen des Alkohols beim Stehen über Schwefelsäure eine gelb gefärbte Krystallmasse, die nach allen Reactionen mit Azosäure verunreinigte Hydrazosäure war.

Hydrazobenzoldisulfonsaures Kalium, $C_6H_4<^{SO_3K}_{NH}$ | $C_6H_4<^{NH}_{SO_3K}$, H_2O.

Die Lösung des Baryumsalzes wurde genau mit Kaliumsulfat ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade in einer Schale eingedampft. Die gelbe concentrirte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die abgepresst und in wenig Wasser wieder gelöst wurde. Nach 24 Stunden hatten sich hellgelb gefärbte harte, aus Warzen zusammengesetzte Krystallkrusten abgesetzt, die stark reducirend wirkten.

0.8235 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 145° 0.039 g Wasser = 4.7 pCt. Wasser.

0.3735 g bei 145° getrocknet lieferten 0.424 g Baryumsulfat = 15.5 pCt. Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
1 Mol. Krystallwasser	4.1	4.7 pCt.
Schwefel	15.2	15.5 »

Diese Versuche beweisen die völlige Verschiedenheit der Hydrazobenzoldisulfonsäure von der früher von mir dafür gehaltenen Benzidindisulfonsäure.

Greifswald, 10. April.

160. H. K. Günther: Ueber einige Abkömmlinge des *p*-Cyanbenzylchlorids.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIX; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Gabriel.]

Aus dem *p*-Cyanbenzylchlorid, $CN . C_6H_4 . CH_2Cl$, welches vor Kurzem von Mellinghoff[1]) dargestellt und untersucht worden ist, habe ich auf Anregung des Hrn. Prof. Gabriel das zugehörige Amin und einige andere Abkömmlinge bereitet.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im Folgenden zusammengestellt.

1. *p*-Cyanbenzylchlorid und Phtalimidkalium

werden im Mengenverhältniss 3.5 : 4.5 innig mit einander verrieben und dann im Rundkolben langsam bis auf 130° erwärmt. Die Vollendung der Reaction giebt sich dadurch zu erkennen, dass die anfangs breiige Masse während des Erhitzens allmählich steinhart geworden ist. Nach dem Erkalten kocht man die Masse zur Beseitigung des Chlorkaliums mit Wasser aus, wobei sie in ein körniges Pulver zerfällt. Letzteres wird aus siedendem Eisessig umkrystallisirt; nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen, erwies es sich als

p-Cyanbenzylphtalimid, $C_6H_4O_2 : N . CH_2 . C_6H_4 . CN$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	
C	73.28	73.31	—	pCt.
H	3.83	3.83	—	»
N	10.68	—	10.80	»

Der Körper ist nahezu unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol und Petroleumäther, schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht löslich in Aceton, Chloroform und heissem Eisessig. Aus letzterem krystallisirt er in gelbbraunen Tafeln, die bei 183—184° schmelzen, und deren Farbe wahrscheinlich von minimalen Verunreinigungen herrührt. Diese konnten mittelst Knochenkohle nicht entfernt werden. Der Körper wurde krystallographisch untersucht, wobei sich folgende Resultate ergaben.

Die Krystalle sind asymmetrisch:

$a : b : c = 0.7212 : 1 : 0.5218$.

$\alpha = 96^0\ 32'$	$A = 104^0\ 8'$
$\beta = 110^0\ 10'$	$B = 111^0\ 45'$
$\gamma = 102^0\ 18'$	$C = 105^0\ 3'$

[1]) Diese Berichte XXII, 3207.

Beobachtete Formen:

b = (010), m = (110), n = (1$\bar{1}$0), q = (011), l = (0$\bar{1}$1).

Gelbgefärbte Krystalle von 2—3 mm Grösse, meist tafelförmig nach dem Brachypinakoïd. Von Randflächen herrschen n und q vor.

	Beobachtet	Berechnet
b : m = 010 : 110 =	42° 54′	—
b : n = 100 : 1$\bar{1}$0 =	60° 10′	—
b : q = 010 : 011 =	56° 30′	—
b : l = 0$\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$1 =	67° 42′	—
q : m = 011 : 110 =	52° 28′	—
n : l = 1$\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$1 =	60° 22′	61° 25′
m : l = 110 : 0$\bar{1}$1 =	93° 6′	93° 12′
n : q = 1$\bar{1}$0 : 011 =	90° 10′	90° 15′

Spaltbarkeit vollkommen nach n.

Verhalten des *p*-Cyanbenzylphtalimids gegen Natronlauge. Die Alkylphtalimide werden bekanntlich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Aminsäuren übergeführt nach der allgemeinen Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NR + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CONHR\\COOH\end{matrix}.$$

Das nämliche Verhalten zeigt dem genannten Agens gegenüber das *p*-Cyanbenzylphtalimid; doch wird bei dieser Operation gleichzeitig die in der Verbindung enthaltene Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt.

1.0 g Substanz wird in 8—10 ccm 30 procentiger Natronlauge anfangs auf dem Wasserbade, später über freier Flamme unter häufigem Umschütteln bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt. Alsdann verdünnt man mit kochendem Wasser und filtrirt. Das Filtrat erstarrt auf Zusatz von heisser, verdünnter Salzsäure zu einer weissen, voluminösen Masse, welche nach dem Filtriren und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sich erwies als

p-Carboxybenzylphtalaminsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_5N$	Gefunden I.	II.	III.	
C	64.22	63.94	64.16	—	pCt.
H	4.35	4.46	4.31	—	»
N	4.67	—	—	4.92	»

Die Säure schmilzt bei 255° und ist durch ihre geringe Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausgezeichnet: aus siedendem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in mikroskopisch

feinen Nadeln aus. Zur Darstellung des Silbersalzes schwemmt man die Säure in Wasser auf und versetzt sie mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Ammoniak; die von der ungelösten Säure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Silbernitrat versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln scheidet sich das Silbersalz in prismatischen Krystallen ab:

	Ber. für $C_{16}H_{19}O_5NAg$	Gefunden
Ag	42.10	41.96 pCt.

Spaltung der *p*-Carboxybenzylphtalaminsäure.

Wenn man 2 g der Dicarbonsäure mit 8 ccm concentrirter Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht, bleibt die Substanz grösstentheils unangegriffen. Bei höherer Temperatur wird sie dagegen leicht zerlegt; man erhitzt zu dem Ende z. B. 10 g Säure mit 40 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr während 3 Stunden auf 200°. Der Rohrinhalt, ein Krystallbrei, wird mit wenig kaltem Wasser versetzt, die Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zum Trocknen verdampft. Das zurückbleibende, hellgelbe Pulver wird in wenig heissem Wasser gelöst; auf Zusatz von essigsaurem Natrium fallen beim Reiben mit dem Glasstabe feine Krystallschuppen aus, welche man aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° trocknet. Der Analyse zufolge hat das Präparat die Zusammensetzung $C_8H_9NO_2$, ist also, wie erwartet wurde,

Benzylamin-*p*-carbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.NH_2$.

	Ber. für $C_8H_9NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	63.58	62.45	63.57	63.48	—	pCt.
H	5.96	6.00	6.10	6.09	—	»
N	9.37	—	—	—	9.35	»

Die Benzylamincarbonsäure krystallisirt aus Wasser sowie aus Eisessig in gelben Schuppen, die in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn, Aceton unlöslich sind. Wenn man die Amidosäure in warmem Wasser löst und mit concentrirter Salzsäure versetzt, so scheidet sich das Chlorhydrat der Säure in prachtvollen 4—5 mm langen Nadeln aus. Die Messung am Goniometer zeigte, dass die Krystalle dem rhombischen System angehören:

$$a : b : c = 0.5742 : 1 : 0.9630.$$

Beobachtete Formen:

$$c = (001)\,oP,\ b = (010)\,\infty P\infty,$$
$$q = (011)\,P\infty,\ m = (110)\,\infty P.$$

Kleine Prismen. Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis. Das Doma in einzelnen Individuen auftretend.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = 110 : 1$\bar{1}$0 =	68° 30′	—
q : q = 011 : $\bar{1}$01 =	82° 6′	—
b : m = 010 : 110 =	47° 7′	47.5′

Ebene der optischen Axen = Basis.

Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol, Ligroïn, Chloroform, nicht löslich in Aether, Eisessig, Benzol. Das Platindoppelsalz, $(C_8H_9O_2N . HCl)_2PtCl_4$, wurde als gelber, amorpher Niederschlag erhalten.

	Berechnet für $(C_8H_9O_2N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.	III.	
Pt	48.82	48.72	48.86	—	pCt.
Cl	27.29	—	—	27.44	»

Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Goldchlorid ein sehr schönes, in Prismen ausgebildetes, schwerlösliches Goldsalz.

Wenn die Benzylamin-*p*-carbonsäure in der üblichen Weise mit Salpetrigsäure reagirte, so durfte man als Reactionsproduct die bereits von Kekulé und Dittmar[1]) dargestellte und von Löw[2]) untersuchte *p*-Oxymethylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 181° erwarten. Die gewünschte Umsetzung war jedoch nicht zu erzielen, vielmehr bildeten sich nur geringe Mengen einer Substanz, welche bei 225 bis 230° unter Bräunung und Schäumen zerfiel.

Es wurde deshalb versucht, zur gewünschten Oxysäure zu gelangen durch Zusammenbringen von:

2. *p-Cyanbenzylchlorid und Kalilauge,*

in der Erwartung, dass diese Körper nach der Gleichung $Cl.CH_2.C_6H_4.CN + 3H_2O = NH_4Cl + OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ reagiren würden.

Man erhitzte zu dem Ende 2 g des Chlorkörpers mit 10 ccm 33 pCt. Kalilauge am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (circa 6 Stunden). Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt und die klare Lösung mit Salzsäure übersättigt, worauf sich ein schneeweisser, krystallinischer Niederschlag ausschied. Letzterer ist nicht in Aether, Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Ammoniak und Alkalien löslich, krystallisirt aus heissem Alkohol in undeutlich ausgebildeten Individuen und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_5$	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_8H_8O_3$
C	67.13	67.01	68.81	67.34	63.16 pCt.
H	4.89	5.10	5.13	5.19	5.26 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 342.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 231, 373.

Die gefundenen Zahlen lehren, dass nicht Oxymethylbenzoësäure $C_8H_8O_3$, sondern eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_5$ vorliegt: letztere ist aus dem Chloride nach der Gleichung:

$$2\,ClCH_2.C_6H_4.CN + 6\,H_2O = 2\,NH_4Cl + H_2O + C_{16}H_{14}O_5$$

entstanden, also offenbar als:

p-Dicarbonsäure des Benzyläthers,

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}CH_2.O.CH_2\\CO_2H\quad CO_2H\end{Bmatrix}C_6H_4$$

aufzufassen. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung hat sich die neue Säure als zweibasisch erwiesen, wie die Analysen des Silbersalzes erkennen lassen:

	Ber. für $C_{16}H_{12}Ag_2O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	43.20	42.92	43.29 pCt.

161. Karl Seubert und William Pollard: Dampfdichte und Schmelzpunkt des Jodcyans.

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

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

Weder Dampfdichte noch Schmelzpunkt des Jodcyans scheinen bis jetzt bestimmt worden zu sein, wenigstens sind weder in der speciellen Literatur über diesen Körper, noch in den ausführlichen Handbüchern Angaben über diese Grössen aufzufinden. Es mag in der Unbequemlichkeit, welche mit dem Arbeiten mit einem so flüchtigen und zugleich stark giftigen Stoffe verbunden ist, begründet sein, dass die Bestimmung dieser beiden Constanten noch nicht früher unternommen wurde; die Ausführung selbst ist, wie nicht anders zu erwarten war, einfach und leicht gelungen.

Das Jodcyan zu unseren Versuchen, welches namentlich auch sehr trocken sein musste, stellten wir in der schon von Davy und nach ihm von Serullas angegebenen Weise durch Einwirkung von Jod auf Quecksilbercyanid dar. Während die Umsetzungsgleichung

$$Hg(CN)_2 + 2\,J_2 = HgJ_2 + 2\,CNJ$$
$$251.76 \qquad 506.16$$

ein Verhältniss von rund 1 Theil Quecksilbercyanid auf 2 Theile Jod erfordert, lautet die Vorschrift von Serullas gerade umgekehrt, indem sie 2 Theile Quecksilbersalz auf 1 Theil Jod empfiehlt. Der sehr bedeutende Ueberschuss des ersteren soll der Verflüchtigung von freiem Jod, das sich dem Jodcyan beimengen würde, vorbeugen. Es

lässt sich der gleiche Zweck auch bei Einhaltung eines Verhältnisses von 1 : 1 oder selbst 1 : 2 zwischen den beiden Stoffen dadurch erreichen, dass man die erste Einwirkung derselben auf einander möglichst langsam vor sich gehen lässt. Wir verfuhren in folgender Weise: Je 10 g fein gepulvertes und wohl getrocknetes Quecksilbercyanid und Jod wurden im Mörser rasch zusammengemischt und hierauf, mit Glasperlen gemengt um die Masse porös zu erhalten, in ein weites Reagensglas eingefüllt. Dieses wurde in ein an einem Ende zugeschmolzenes starkwandiges Glasrohr eingeschoben und auf dessen offenes, oberes Ende ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt.

Die Masse wurde nun 2—3 Tage im Sonnenschein sich selbst überlassen, bis die Reaction im Wesentlichen beendet war, was sich durch die Rothfärbung der Mischung kundgab. Erst dann wurde die Röhre in ein tiefes Wasserbad so eingesetzt, dass der ganze untere, das Reagensglas mit der Reactionsmasse enthaltende Theil erhitzt wurde, der obere aber frei herausragte und der Luftkühlung zugänglich war. In diesem setzte sich das Jodcyan in den bekannten schönen farblosen Nadeln ab, die sich schliesslich zu einer zähen, fest am Glase haftenden Masse verfilzten. Zu Anfang der Erhitzung etwa auftretende geringe Mengen von freiem Jod werden am einfachsten so entfernt, dass man nach dessen Austreibung das Glas mit der Mischung von Quecksilberjodid und Jodcyan in ein anderes, reines Sublimationsrohr einschiebt und hierauf weiter erhitzt. Luftleerpumpen des Rohrs und Erhitzen im Luftbad oder mit freier Flamme bringt leicht den Nachtheil mit sich, dass etwas Jodquecksilber mit verflüchtigt wird und das Jodcyan verunreinigt.

Das angegebene Verfahren gestattet die Darstellung geringerer Mengen von Jodcyan ohne nennenswerthe Belästigung des Arbeitenden durch die widerlichen giftigen Dämpfe dieses Körpers und liefert ein Product von ausreichender Reinheit.

Die Analyse des Präparates, nach gewichtsanalytischen Methoden durchaus nicht einfach, gestaltet sich zu einer höchst bequemen titrimetrischen Bestimmung durch Benutzung des von E. v. Meyer[1]) angegebenen Verfahrens. Wie dort gezeigt wird, setzen sich Jodcyan und Jodwasserstoff, vorausgesetzt, dass letzterer im Ueberschuss vorhanden ist, quantitativ um nach der Gleichung:

$$JCN + HJ = J_2 + HCN.$$

Das frei gewordene Jod wird wie gewöhnlich titrirt und die Hälfte desselben, als aus dem Jodcyan stammend, in Rechnung gestellt.

Statt einer Lösung von Jodwasserstoff bedient man sich, nach E. v. Meyer's Vorschlag, einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium.

[1]) Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 36, 298.

Verwendet man, wie bei nachstehender Analyse, erheblichere Mengen von Substanz, so macht sich die geringe Löslichkeit des Jodcyans in Wasser störend bemerkbar, da dasselbe theils in Klumpen unten in der Flüssigkeit liegt, theils oben aufschwimmt und sich nur langsam löst. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man das Jodcyan im Wägegläschen in wenig Weingeist löst und diese Lösung, unter Nachspülen mit Wasser, in die angesäuerte Jodkaliumlösung einträgt.

Analyse:

Angewandte Substanz 0.3703 g; 2 g Jodkalium, 10 ccm verdünnte Schwefelsäure. Verbraucht 48.7 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung. $48.7 \times 0.012654 = 0.61625$ g Jod; hiervon die Hälfte $= 0.30812$ g im Jodcyan.

	Ber. für CNJ	Gefunden
Jod	82.97	83.21 pCt.

Die Bestimmung der Dampfdichte geschah nach Victor Meyer's Verfahren. Das die Substanz enthaltende Eimerchen wurde während der Wägung durch ein aufgelegtes Glaskügelchen verschlossen.

Bei den Versuchen I—III diente als Heizmittel Anilindampf (183°), bei IV und V ein Luftbad nach Lothar Meyer von geeigneter, hoher cylindrischer Form, dessen Temperatur auf etwa 250° erhalten wurde.

Die Ergebnisse der ausgeführten Dampfdichtebestimmungen sind nachstehend zusammengestellt:

Versuch No.	Substanz g	Temp. des Bades	Volum der Luft ccm	Barometerstand (corr.) mm	Lufttemp. t	Dampfdichte		Molecular-gewicht	
						gefund.	berechn.	gefund.	berechn.
I.	0.0739	183°	10.7	733.40	6.0°	5.656	5.283	163.29	152.52
II.	0.1532	183°	23.2	720.69	14.6°	5.674	»	163.81	»
III.	0.0409	183°	6.3	733.56	8.6°	5.366	»	154.92	»
IV.	0.0467	250°	7.3	729.76	7.0°	5.285	»	152.58	»
V.	0.0768	250°	11.8	731.62	5.7°	5.338	»	154.10	»

In den beiden ersten Versuchen wurde zu wenig Gas und daher für Dampfdichte und Moleculargewicht zu hohe Werthe erhalten, weil bei denselben grössere Mengen von Substanz angewendet wurden und deshalb, bei der grossen Diffusionsfähigkeit des Jodcyandampfes einerseits und der bei 183° nur ziemlich langsam erfolgenden Vergasung dieses Körpers andererseits, eine geringe Menge Jodcyan vor beendetem Versuche in den kälteren Theil des Stieles des Verdampfungsgefässes sublimirte. Bei Verwendung einer geringeren Menge von Substanz wurde in Versuch III auch im Anilindampf ein befriedigendes Resultat erhalten. Am besten fiel der Versuch IV aus, bei welchem neben einer geringen Menge von Substanz noch eine erheb-

lich höhere Temperatur (etwa 250°) in Anwendung kam, wodurch die Vergasung vortheilhaft beschleunigt wurde, während in Versuch V die grössere Menge Substanz wieder eine geringe Sublimation in den Stiel der Birne zur Folge hatte. Die mitgetheilten Ergebnisse bestätigen unzweifelhaft für das Jodcyan die dem Chlorid und Bromid des Cyans analoge einfachste Formel JCN.

Die Vergasung des Jodcyans erfolgt bei den hier angewandten Temperaturen unter geringer Dissociation, die sich durch die schwächer oder stärker auftretende Farbe des Joddampfes in der erhitzten Birne und auch noch dadurch kundthut, dass auf der Wand der letzteren nach der Abkühlung ausser den schönen strahligen Sternen der Jodcyankrystalle auch ein bräunlicher Anflug oder zuweilen selbst kleine Krystalle von freiem Jod wahrnehmbar sind.

Dass diese Dissociation für Jodcyan von der Molecularformel JCN auf das Resultat der Dampfdichtebestimmung ohne Einfluss ist, ergiebt sich aus der Zersetzungsgleichung:

$$\underbrace{JCN + JCN}_{2\text{ Vol.}} = \underbrace{J_2 + (CN)_2}_{2\text{ Vol.}}$$

Statt je 2 Vol. Jodcyandampf entstehen 2 Vol. eines Gemisches von gleichen Raumtheilen Joddampf und Cyangas, dessen mittlere (theoretische) Dichte gleich der des Jodcyandampfes ist.

Es wurde ferner noch der Schmelzpunkt des Jodcyans und zwar in üblicher Weise im Schmelzröhrchen bestimmt, doch mussten dieselben nach Einfüllen der Substanz auch oben zugeschmolzen werden, da sich Jodcyan schon weit unter seinem Schmelzpunkt verflüchtigt. Die Erhitzung geschah im Schwefelsäurebad; bei etwa 138° färbte sich die Substanz etwas gelblich und schmolz bald darauf zu einer röthlichen Flüssigkeit, die nur wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkte wieder erstarrte. Schmelz- und Erstarrungspunkt liessen sich bei ein und derselben Probe durch abwechselndes Schmelzen und wieder Erstarrenlassen wiederholt feststellen und lieferten stets wieder die gleichen Werthe.

Nachstehende Bestimmungen sind mit Substanz von drei verschiedenen Darstellungen ausgeführt:

Versuch No.	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
I.	146.5°	143°
II.	146.5°	142.5°
III.	146.5°	142.5°

Es liegt sonach der Schmelzpunkt des Jodcyans bei 146.5°, der Erstarrungspunkt bei 142.5°.

163. P. Galewsky: Zur Kenntniss der Einwirkung des Ammoniaks auf Di- und Tri-Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

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

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlor- und Brom-Alkylene ist zuerst von Cloëz[1]) im Jahre 1853 untersucht worden. Die Natur der dabei gebildeten Producte der Diamine ist einige Jahre später von A. W. Hofmann[2]) festgestellt worden, welcher eine Reihe von Untersuchungen über diese Körper und die Methoden ihrer Darstellung veröffentlicht hat. Hofmann hat gefunden, dass die günstigsten Ausbeuten bei dieser Darstellung der Diamine erzielt werden, wenn die Alkylenbromide mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak längere Zeit erhitzt werden.

Von Udransky und Baumann[3]) haben vor Kurzem gezeigt, dass Diamine aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen durch Behandeln mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge fast quantitativ in Form ihrer Benzoylverbindungen abgeschieden werden können.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Baumann habe ich einige Versuche angestellt, um mit Hülfe der genannten Benzoylchloridreaction zunächst festzustellen, ob aus Alkylenbromiden und alkoholischem Ammoniak schon in der Kälte Diamine, wenn auch, wie vorauszusehen war, in geringer Menge gebildet wurden. Die Versuche wurden immer in der Art angestellt, dass die Alkylenbromide mit der 10fachen Menge einer gesättigten alkoholischen Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht und in geschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt wurden. In einem Versuche wurden 10 g Aethylenbromid in dieser Weise verarbeitet, dieselben lieferten nach 4tägigem Stehen beim Verdunsten im Wasserbad 1 g festen Rückstand; aus diesem wurden einige Decigramme Dibenzoyläthylendiamin vom Schmelzpunkt 244—245°[4]) gewonnen. Als eine Mischung von 30 g Aethylenbromid mit der 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, blieb beim Eindampfen ein Rückstand von 9 g fester Substanz, aus welchen mehrere Gramme der Benzoylverbindung des Aethylendiamins erhalten wurden.

Während somit beim Aethylenbromid die Bildung des Diamins schon bei gewöhnlicher Temperatur und im Verhältniss der Zeitdauer der Einwirkung des Ammoniaks eintritt, konnte diese Reaction nicht

---

[1]) Inst. 1853, 213.

[2]) Compt. rend. XLVI, 255. Jahresb. 1858, 343. Lond. R. Soc. Proc. X, 224. Jahresb. 1859, 383. Diese Berichte VI, 309.

[3]) Diese Berichte XXI, 2744.

[4]) Diese Berichte V, 246.

mehr beobachtet werden, wenn Propylenbromid der Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Ammoniak ausgesetzt wurde. Hier trat die Bildung des Propylendiamins immer erst ein, wenn die Einwirkung des Ammoniaks bei höherer Temperatur erfolgte. Als 10 g Propylenbromid mit der 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks 5 Stunden lang auf 100° erhitzt wurden, blieb nach dem Verdunsten der Flüssigkeit im Wasserbade ein fester Rückstand im Gewicht von 7 g, aus welchem bei der Benzoylirung 2.25 g Dibenzoylpropylendiamin (Schmelzpunkt 193°)[1]) erhalten wurden.

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen schien die Möglichkeit nahe gelegt zu sein, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Tribromallyl das bis jetzt noch nicht bekannte Triamin der dritten Reihe erhalten werden könne. Die geringsten Mengen dieser Substanz mussten, wenn sie überhaupt gebildet wurde, durch die Darstellung der Tribenzoylverbindung nachweisbar sein.

Bei der Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf Allyltribromid kann man schon in der Kälte beim Stehen nach wenigen Tagen den Eintritt einer Reaction nachweisen. Beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterbleibt ein undeutlich krystallinischer Rückstand, der schwach gelblich gefärbt ist. Er ist zum grössten Theil in Wasser löslich, und lieferte bei der Benzoylirung der wässerigen Lösung die Benzoylverbindung einer Base, welche aber weder ein Tri- noch ein Di-amin ist, sondern ein bromhaltiges Monamin darstellt. Die in kaltem Wasser völlig unlösliche Benzoylverbindung wird durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in glänzenden Tafeln und Blättchen erhalten. Aus Petroläther krystallisirt die Benzoylverbindung in langen flachen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 97—98°. In viel grösserer Menge (ca. 3—4fach) wird dieselbe Substanz erhalten, wenn man die Einwirkung des Ammoniaks auf Allyltribromid bei 100° erfolgen lässt. Aus 6 g Allyltribromid erhielt ich nach 5stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak und Verdunsten des Reactionsgemisches auf dem Wasserbade 8—10.5 g festen Rückstandes, aus welchem nach erfolgter Benzoylirung zwischen 6 und 7 g der unlöslichen Benzoylverbindung gewonnen wurden.

Die Analyse dieser Substanz ergab die Zusammensetzung der Benzoylverbindung eines Bromallylamins:

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für $C_3H_4BrNHCOC_6H_5$
C	50.33	50.18	—	—	—	—	50.00 pCt.
H	4.47	4.33	—	—	—	—	4.17 »
Br	—	—	33.66	33.91	33.22	—	33.33 »
N	—	—	—	—	—	5.83	5.83 »
O							6.67 »
							100.00

[1]) Strache, diese Berichte XXI, 2358.

Die Benzoylverbindung ist in viel siedendem Wasser, in heissem Benzol, in Aether, Petroläther, Chloroform und Eisessig löslich, aus Alkohol wird sie durch Wasser wieder abgeschieden. Sie zeigt noch schwach basische Eigenschaften, denn sie wird von starken Säuren gelöst. Als ungesättigte Verbindung addirt sie leicht 1 Molekül Brom.

Ein Bromallylamin ist kürzlich von Paal und Hermann[1]) auf einem anderen Wege erhalten worden. Paal und Hermann gingen aus vom Allylamin, von welchem sie das Bromadditionsproduct darstellten und dieses mit alkoholischer Kalilauge verseiften. Für diesen Körper kommen folgende Constitutionsformeln in Betracht:

I. $CH_2NH_2 . CH : CHBr$ oder II. $CH_2NH_2 . CBr : CH_2$.

Paal und Hermann sprachen sich für die grössere Wahrscheinlichkeit der zweiten Formel aus, ohne sie indessen zu beweisen. Es war zunächst festzustellen, ob der von mir erhaltene Körper mit der von Paal und Hermann beschriebenen Substanz identisch oder isomer ist. Als charakteristische Verbindung ihres Bromallylamins beschrieben Paal und Hermann das Platinchloriddoppelsalz, welches aus heissem Wasser in glänzenden, gelben Blättchen krystallisirt[2]). Um dieses Salz aus der benzoylirten Base darzustellen, versuchte ich letztere durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zu spalten. Dabei zeigte sich, dass die Abspaltung der Benzoylgruppe nur sehr schwierig, und selbst bei längerem Erhitzen unvollständig erfolgt. Die abgespaltene Base wurde in ihr Platinchloriddoppelsalz übergeführt, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in grossen granatrothen Würfeln und Octaedern krystallisirte. Schon hierbei war zu erkennen, dass dieses Salz von dem von Paal und Hermann beschriebenen Platindoppelsalz verschieden war. Die Analyse zeigte, dass auch die Zusammensetzung dieses Salzes nicht der erwarteten Verbindung des Bromallylamins entsprach. Denn statt 28.59 pCt. Platin, welche das Platindoppelsalz des salzsauren Bromallylamins erfordern würde, wurden 31.45 pCt. Platin gefunden.

Ein weiterer Versuch gab Aufklärung über die Ursache des wesentlich zu hoch gefundenen Platingehaltes des analysirten Doppelsalzes. Es zeigte sich nämlich, dass beim Erhitzen des Benzoylbromallylamins mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht blos Benzoësäure, sondern auch Bromwasserstoff abgespalten wurde. Man hat sich diesen Process ohne Zweifel in der Weise vorzustellen, dass die ungesättigte Verbindung zunächst ein Molekül Chlorwasserstoffsäure addirt, und dass aus der so gebildeten, gesättigten Verbindung beim Erhitzen Bromwasserstoffsäure austritt. Indessen verläuft dieser Pro-

[1]) Diese Berichte XXI, 3190; XXII, 3076.
[2]) Diese Berichte XXI, 3190; XXII, 3076.

cess nicht vollständig, so dass schliesslich ein Gemenge von Bromallylamin und Chlorallylamin gebildet wird, deren Platinsalze zusammen krystallisiren. Das Platinsalz des Chlorallylamins würde 32.7 pCt. Platin erfordern. In der That zeigte sich, dass die analysirten Krystalle noch Brom enthielten.

Auf diesem Wege konnte somit die Verschiedenheit oder Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Bromallylamine nicht bewiesen werden. Es wurde daher das von Paal und Hermann beschriebene Bromallylamin nach der von diesen Autoren gegebenen Vorschrift[1]) bereitet und in wässeriger Lösung benzoylirt. Die so erhaltene Benzoylverbindung zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Petroläther völlige Uebereinstimmung in Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen mit der oben beschriebenen Benzoylverbindung, so dass nicht der geringste Zweifel an der Identität beider Producte bestehen kann.

Nachdem dieser Beweis erbracht war, habe ich weitere Versuche mit dem Bromallylamin nicht unternommen, um nicht das Untersuchungsgebiet von Paal und Hermann zu betreten; schliesslich sei nur noch bemerkt, dass das Bromatom in dem Bromallylamin sehr fest gebunden ist, und aus letzterem auch durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf Temperaturen bis zu 200° kein Diamin gebildet wurde.

Die Ausbeuten an Bromallylamin sind, wie schon bemerkt wurde, bei der von mir benutzten Reaction keineswegs quantitativ. Die Nebenproducte derselben sind grösstentheils in Wasser unlösliche Körper von basischen Eigenschaften, von welchen M. Simpson[2]) schon vor längerer Zeit das Di-bromallylamin $NH(C_3H_4Br)_2$ isolirt hat. Diese secundäre Base wird aus ihren Salzen durch Ammoniak in Form eines in Wasser unlöslichen Oeles abgeschieden.

Univ.-Laboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann.)

[1]) Diese Berichte XXI, 3190; XXII, 3076.

[2]) Journ. für prakt. Chemie 74, S. 187 (1858).

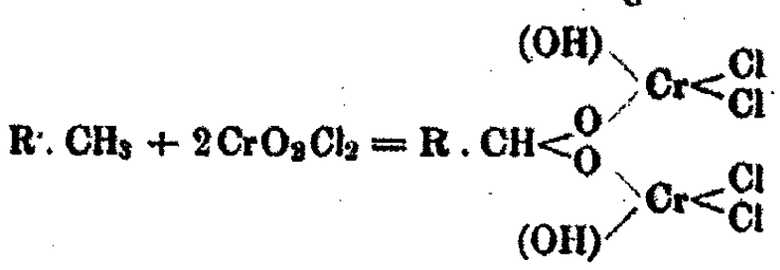
168. W. v. Miller und G. Rohde: Zur Kenntniss der Etard'schen Reaction.

[Aus dem Laborat. der königl. techn. Hochschule München.]

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

Die Synthese von Indenderivaten aus Zimmtaldehyden setzt offenbar die Bildung von Hydrozimmtaldehyden voraus[1]). Es drängte sich uns daher der Versuch auf, zu prüfen, ob letztere nicht in ganz besonderem Grade zur Indenbildung befähigt seien.

Als einfachster Vertreter der Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe bot sich uns der Hydrozimmtaldehyd dar, welcher zum Inden selbst führen konnte und nach Etard[2]) durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Propylbenzol dargestellt werden kann. Wie bei anderen Benzolhomologen soll sich auch in diesem Falle das Chromylchlorid an den Kohlenwasserstoff im Sinne der Gleichung



$$R.CH_3 + 2CrO_2Cl_2 = R.CH\begin{<}{O-Cr(OH)Cl_2}{O-Cr(OH)Cl_2}$$

anlagern, und die entstandene Verbindung dann bei ihrer Zersetzung mit Wasser den Aldehyd liefern:

$$3[R.CH_3(CrO_2Cl_2)] + 3H_2O = 3R.CHO + 2Cr_2O_3 + 2CrO_3 + 12HCl^3).$$

Wir wiederholten den Etard'schen Versuch.

Auf je 40 g Propylbenzol[4]) nahmen wir 100 g Chromylchlorid, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, im Verhältniss von 15 : 100 oder auch von 10 : 100.

Die Zugabe der Chromylchloridlösung erfolgte in Portionen von ca. 15 g unter kräftigem Schütteln.

Die Reaction verläuft unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlages. Erwärmung, deren Eintritt wir nur bei rascher Zugabe des Chromylchlorids beobachteten, wurde möglichst vermieden und in einem Falle sogar Eiskühlung angewendet, ohne dass jedoch das Endergebniss hierdurch eine Aenderung erfahren hätte.

[1]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXII, 1942.

[2]) Etard, Ann. de chim. et de phys. Sér. 5, t. 22, 252 u. ff.

[3]) Etard, loc. cit.

[4]) Dasselbe war nach der Methode von Fittig (Ann. Chem. Pharm. 149, 324) aus Brombenzol und Propylbromid mittelst Natrium dargestellt worden. Es siedete zwischen 157—158° (corr. und auf 760 mm Druck reducirt).

Für das Eintragen des Chromylchlorids verbrauchten wir im Durchschnitt 7—8 Stunden. Nachher blieb das Reactionsproduct über Nacht stehen, wobei sich der oben erwähnte, sehr reichliche Niederschlag vollkommen abgesetzt hatte. Die über demselben stehende Flüssigkeit war meist nur noch schwach bräunlichroth, in einigen Fällen auch fast ganz entfärbt.

Der Niederschlag wurde über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen[1]). Getrocknet stellt er ein hell chokoladenfarbenes Pulver dar, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und sich dabei zersetzt. Um daraus den Aldehyd zu gewinnen, trugen wir ihn, wie Richter und Schüchner beim Cymol[2]), noch feucht in kaltes Wasser ein. Die Zersetzung vollzieht sich dabei fast momentan unter Abscheidung eines gelben Oeles, welches sich gelöst in dem noch in reichlicher Menge vorhandenen Schwefelkohlenstoff am Boden des Gefässes ansammelt. Die frei werdende Chromsäure machten wir durch sofortigen Zusatz einer genügenden Menge wässriger schwefliger Säure unschädlich.

Aus der wässrigen Lösung erhält man durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff noch etwas von obigem Oel. Die Gesammtmenge desselben beträgt im Durchschnitt aus je 40 g Propylbenzol 35 g.

Um aus dem Oel den Hydrozimmtaldehyd zu gewinnen, schüttelten wir dasselbe mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumbisulfit; aber nur der kleinste Theil verbindet sich damit und scheidet sich in Form weisser Schüppchen aus[3]).

Die getrocknete und mit Aether sorgfältig ausgewaschene Bisulfitverbindung wurde durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt. Das daraus frei werdende Oel riecht stark nach Benzaldehyd und kann durch Uebertreiben mit Wasserdampf nahezu farblos erhalten werden. Bei der Destillation geht es zwischen 170—222° (uncorr.) über. Es zeigt die bekannten Reactionen der Aldehyde: reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und färbt fuchsinschweflige Säure violettroth.

Beim Stehen an der Luft oxydirt es sich grösstentheils zu Benzoësäure. Schüttelt man es mit dem Fischer'schen Reagenz, so erstarrt es in kürzester Frist zu körnig krystallinischen, gelben Massen, welche

[1]) Letzterer enthält beträchtliche Mengen eines gelben, nicht näher untersuchten Oeles.

[2]) Richter und Schüchner, diese Berichte XVII, 1933.

[3]) Der nicht an Natriumbisulfit gehende Antheil ist ein chlorhaltiges, die Augen zu Thränen reizendes, gelbes Oel, welches durch Destillation mit Wasserdampf in einen leicht flüchtigen und einen schwer flüchtigen Antheil gespalten werden kann. Die Untersuchung dieser Körper ist noch nicht zum Abschluss gelangt.

beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol neben einem zweiten leichter löslichen Hydrazon, von dem später die Rede sein wird, in überwiegender Menge das schöne, in gelben Nadeln krystallisirende Phenylhydrazon des Benzaldehyds liefern (gefunden: Schmp. 154°).

Diese Ergebnisse weichen von denen Etard's erheblich ab. Dieser erwähnt nichts vom Benzaldehyd[1]), während wir denselben als Hauptbestandtheil des mit Natriumbisulfit combinirbaren Oeles erhielten. Mit Rücksicht auf Etard's Angaben glaubten wir aber doch, dass auch Hydrozimmtaldehyd entstanden sein müsste und unterwarfen daher das Oel, ohne dass wir es für nöthig gehalten hätten, den Benzaldehyd davon zu trennen, einem Condensationsversuch. Zu diesem Zwecke schüttelten wir dasselbe einige Augenblicke mit concentrirter Schwefelsäure von 140° und kühlten dann rasch ab. Die entstandene braune Flüssigkeit verdünnten wir mit Wasser und trieben dann einen Dampfstrom hindurch. Die Indene gehen nach unseren Erfahrungen mit Wasserdampf über und auch hier destillirte ein Körper über, der im Kühlrohr in weissen Blättchen erstarrte. Die anfänglich nur geringe Ausbeute konnte später dadurch erheblich vermehrt werden, dass wir statt concentrirter Schwefelsäure eine Mischung von 3 Volumen derselben mit 1 Volumen Wasser anwandten. Schüttelt man diese Mischung, so heiss wie dieselbe bei der Bereitung resultirt, mit dem obigen Oel, so erfüllt sich die Flüssigkeit alsbald in reichlicher Menge mit kleinen weissen Blättchen, welche durch Waschen mit kochendem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, event. unter Zuhülfenahme von Thierkohle, in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 123—124° erhalten werden können. Dieselben sind leicht löslich in Aether und Benzol, schwer dagegen in kaltem Alkohol und Eisessig. Mit Brom entsteht ein in Alkohol und Eisessig sehr schwer lösliches, in weissen Blättchen krystallisirendes Bromadditionsproduct vom Schmelzpunkt 234° (uncorr.). Kaliumpermanganat oxydirt in alkalischer Lösung zu Benzoësäure, Chromsäure in Eisessig zunächst zu Benzaldehyd. Die Analyse ergab:

Bei Anwendung von 0.1502 g Substanz, 0.5127 g Kohlensäure und 0.0926 g Wasser.

	Gefunden
C	93.09 pCt.
H	6.85 »

Diese Zahlen stimmen sehr gut zur Formel des Indens, welche 93.1 pCt. Kohlenstoff und 6.89 pCt. Wasserstoff erfordert. Der hohe Schmelzpunkt und das Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln lehrten indessen, dass Inden nicht vorliegen konnte. Es war vielmehr zu

---

[1]) Den bittermandelölartigen Geruch seines Productes bezieht Etard auf den Hydrozimmtaldehyd. Vergl. S. 254 seiner oben citirten Arbeit.

unserer Ueberraschung Stilben gebildet worden, welches eine dem Inden sehr nahellegende procentische Zusammensetzung hat:

	Berechnet für Inden	Berechnet für Stilben	Gefunden
C	93.10	93.33	93.09 pCt.
H	6.89	6.67	6.85 »

Wie aber konnte hier Stilben entstanden sein? Dass Hydrozimmtaldehyd, oder auch ein Gemisch desselben mit Benzaldehyd, Stilben geliefert haben sollte, war höchst unwahrscheinlich. Es drängte sich uns daher die Vermuthung auf, dass bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Propylbenzol statt des Hydrozimmtaldehydes ganz oder theilweise das mit demselben isomere Benzylmethylketon gebildet worden sein könnte. Die Bildung von Stilben war dann im Sinne folgender Gleichung möglich:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3 + C_6H_5 . CHO = \begin{matrix} C_6H_5 . CH . CO . CH_3 \\ C_6H_5 . CH(OH) \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 . CH \\ C_6H_5 . CH \end{matrix} + CH_3 . COOH.$$

Zur Prüfung dieser Annahme stellten wir Benzylmethylketon in der von Radziszewski [1]) beschriebenen Weise dar. Für sich allein giebt dasselbe unter den oben angegebenen Bedingungen nichts; als wir dasselbe aber gemischt mit Benzaldehyd einem Condensationsversuch unterwarfen, erhielten wir in der That Stilben. Wirklicher Hydrozimmtaldehyd — nach einer später zu beschreibenden Methode dargestellt — lieferte diesen Kohlenwasserstoff weder für sich allein, noch auch gemischt mit Benzaldehyd.

Zum weiteren Vergleich des Benzylmethylketons mit dem nach Etard erhaltenen Körper isolirten wir diesen, indem wir den beigemischten Benzaldehyd durch längeres Stehenlassen an der Luft zu Benzoësäure oxydirten und diese dann mit Sodalösung aufnahmen. Der Körper schwimmt dann letzterer als gelbes Oel auf und kann mittelst Aether leicht isolirt werden. Im Geruch erinnert er in ausgesprochener Weise an Benzylmethylketon. Für sich allein giebt er unter den bekannten Bedingungen Stilben nur in Spuren (offenbar in Folge noch etwas restirenden Benzaldehyds); in reichlicher Menge tritt dieses dagegen auf, wenn man ihm wieder Benzaldehyd hinzumischt. Da wir ihn in zu geringer Menge hatten, um ihn destilliren und analysenrein erhalten zu können, so identificirten wir ihn mit dem Benzylmethylketon in Form seiner Phenylhydrazinverbindung. Dieselbe wurde in üblicher Weise dargestellt. Sie fällt zunächst ölig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit krystallinisch, namentlich beim

[1]) Radziszewski, Diese Berichte III, 198.

Kratzen mit einem Glasstab. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhielten wir sie in Flocken aus feinen, schwach gelblichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 83° [1]). Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1045 g des frisch bereiteten Productes 12.2 ccm Stickstoff. Temperatur = 21°. Barometerstand = 727 mm.

Eine Elementaranalyse, die mit einem mehrere Stunden alten Product ausgeführt wurde, lieferte bei Anwendung von 0.0866 g Substanz 0.2571 g Kohlensäure und 0.0599 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_6H_5.CH_2.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=N.NH.C_6H_5$
C	80.96	—	80.36 pCt.
H	7.68	—	7.14 »
N	—	12.76	12.50 »

Mit concentrirter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid giebt das Hydrazon eine rothviolette Färbung. War es bei Anstellung dieses Versuches schon längere Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt, so färbte es sich auf Zusatz der concentrirten Schwefelsäure schön carminroth. Genau so verhielt sich auch das Phenylhydrazon aus dem nach **Radziszewski** dargestellten Benzylmethylketon, nur, dass wir den Schmelzpunkt desselben statt bei 83° zu 85° fanden. Wir schreiben diese geringe Abweichung der grösseren Reinheit des letzteren Productes zu. Ein Zweifel an der Identität beider Hydrazone erscheint uns ausgeschlossen.

Hydrozimmtaldehyd fehlte in dem nach **Etard's** Verfahren erhaltenen Product **gänzlich**. Es geht dies daraus hervor, dass dasselbe bei der Oxydation an der Luft reine Benzoësäure vom Schmelzpunkt 120—121° lieferte. Wäre Hydrozimmtaldehyd vorhanden gewesen, so hätte nach unseren Erfahrungen bei mehrtägigem Stehen des Gemisches an der Luft neben Benzoësäure eine gewisse Menge Hydrozimmtsäure entstehen müssen, welche den Schmelzpunkt der Benzoësäure sicher sehr bedeutend herabgedrückt hätte. Ein weiterer Umstand, welcher gegen das Vorhandensein von Hydrozimmtaldehyd spricht, ist folgender:

Bringt man in ein Gemisch von 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, welches noch die Mischungstemperatur hat, eine Spur Hydrozimmtaldehyd, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel orangeroth und erscheint im durchfallenden Lichte schön rosa bis carminroth, namentlich beim Schütteln. Behandelt man dagegen das nach **Etard** erhaltene Product in dieser Weise, so erhält man die Carminfärbung nicht. Dieselbe entwickelt sich aber sofort, wenn man etwas Hydrozimmtaldehyd hinzufügt.

[1]) Vgl. **Trenckler**, Ann. Chem. Pharm. **248**, 110.

Die Etard'sche Reaction, welche bisher als eine solche galt, welche zu Aldehyden führt, hatte also in unserem Falle ein Keton geliefert. Es war daher naheliegend, anzunehmen, dass auch beim Cymol und Aethylbenzol, trotz der entgegenstehenden Angaben von Etard [1]), sowie von Richter und Schüchner [2]), statt Aldehyden Ketone entstanden sein konnten, und zwar war dies um so glaubhafter, als auch Paternò und Scichilone [3]), sowie Errera [4]) in ihren Arbeiten über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol zu dieser Annahme gedrängt werden.

Unsere Versuche haben nun in der That ergeben, dass in all' diesen Fällen Ketone auftreten. Nebenbei entstehen allerdings auch Aldehyde, aber nur beim Aethylbenzol wird der nach Etard's Regel zu erwartende Phenyläthylaldehyd gebildet, beim Cymol dagegen der Aldehyd der Paramethylhydratropasäure.

Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol.

Das von uns verwendete Cymol war durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Campher gewonnen worden. Es siedete zwischen 172.5—174.5° (corr. und red.).

Auf 1 Mol. Cymol nahmen wir 2 Mol. Chromylchlorid, beide gelöst in Schwefelkohlenstoff im Verhältniss von 1 : 10.

Der Verlauf der Reaction entsprach im Allgemeinen dem oben ausführlich beschriebenen Verlauf der Einwirkung von Chromylchlorid auf Propylbenzol. Wir fanden aber, dass die Reaction mit Cymol energischer vor sich geht. Durch Zersetzung des Chromylchloridniederschlages mit Wasser erhielten wir ein gelbes Oel, welches durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumbisulfit in einen darin löslichen und einen zweiten darin unlöslichen Theil zerlegt werden konnte. Auch Richter und Schüchner [5]) haben neben dem in Bisulfit löslichen Antheil einen darin unlöslichen erhalten. Letzterer trat aber nach den Angaben der genannten Forscher in so geringer Menge auf, dass sie ihn nicht näher untersuchen konnten. Wir dagegen erhielten beide in ungefähr derselben Ausbeute, machten also dieselben Erfahrungen wie Errera [6]).

Das aus der Bisulfitverbindung durch Erwärmen mit Sodalösung regenerirte Product ging zwischen 208 und 250° (uncorr.) über und

---

[1]) Etard, Ann. de chim. et de phys. Sér. 5, t. 22, S. 256—264.
[2]) Richter und Schüchner, Diese Berichte XVII, 1930.
[3]) Paternò und Scichilone, Diese Berichte XIV, 525.
[4]) Errera, Gazz. chim. ital. 1889, 528 u. ff.
[5]) Richter und Schüchner, Diese Berichte XVII, 1932.
[6]) Errera, loc. cit.

lieferte geringe Mengen einer krystallisirten Säure vom Schmelzpunkt 173° (uncorr.) [1]). Die Bisulfitverbindung wurde daher aus dem Destillat nochmals dargestellt, die anhaftenden nicht ganz unbeträchtlichen öligen Bestandtheile sorgfältig mittelst Aether weggewaschen und nun daraus ein Oel regenerirt, das nach der Destillation mit Wasserdampf zwischen 222—224° (corr. und red.) überging, also fast genau innerhalb der von Richter und Schüchner angegebenen Grenzen. Dasselbe ist farblos und erinnert in seinem Geruch an Paratoluylaldehyd. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung und färbt fuchsinschweflige Säure bei kurzem Schütteln intensiv violettroth.

Die Analyse ergab:

I. Bei Anwendung von 0.1675 g Substan 0.4968 g Kohlensäure und 0.1314 g Wasser.

II. Bei Anwendung von 0.1698 g Substanz 0.5045 g Kohlensäure und 0.1323 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}.CH_2.CHO$
	I.	II.	
C	80.89	81.03	81.08 pCt.
H	8.71	8.64	8.10 »

Es ist also sicher, dass das erhaltene Product identisch ist mit dem von Richter und Schüchner als Paramethylhydrozimmtaldehyd beschriebenen Körper. Richter und Schüchner geben nun an, dass ihr Aldehyd durch Silberoxyd schwierig zu einer (theilweise ölig bleibenden) Säure oxydirt werde; eine Beschreibung derselben haben die genannten Forscher aber nicht gegeben. Wir gelangten durch mehrtägiges Kochen einer alkoholischen Lösung unseres Productes mit Silberoxyd ebenfalls zu einer Säure und zwar erhielten wir dieselbe in relativ guter Ausbeute (ca. 60 pCt.). Die Säure schmilzt zwischen 40—41° und besitzt die empirische Zusammensetzung einer Methylhydrozimmtsäure.

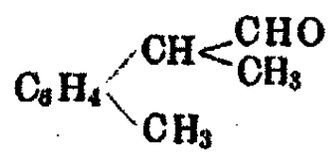
I. 0.1718 g Substanz gaben 0.1142 g Wasser und 0.4582 g Kohlensäure.
II. 0.2142 g Säure gaben 0.1467 g Wasser und 0.5740 g Kohlensäure.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4<^{C_2H_4.COH}_{CH_3}$
	I.	II.	
C	72.74	73.08	73.17 pCt.
H	7.38	7.61	7.31 »

[1]) Dieselbe dürfte Paratoluylsäure sein und ist wahrscheinlich auf Paratoluylaldehyd zurückzuführen, der dem Product beigemischt ist und hier die Stelle des Benzaldehyds vertritt. Lässt man den bisulfitlöslichen Antheil mehrere Tage in einer Sauerstoffatmosphäre stehen, so erhält man ebenfalls geringe Mengen einer bei 173° (corr.) schmelzenden Säure.

Dieselbe ist aber auf Grund ihres niedrigen Schmelzpunktes nicht identisch mit der Paramethylhydrozimmtsäure; denn für letztere fand v. Gerichten [1]) den Schmelzpunkt 103°. Um jedoch ganz sicher zu sein, liessen wir diese Säure von Hrn. Young synthetisch darstellen und zwar durch Reduction von Paramethylzimmtsäure mittelst Jodwasserstoff. Hr. Young fand den Schmelzpunkt der ganz reinen Säure zu 116°.

Der Aldehyd von Richter und Schüchner kann demnach kein Paramethylhydrozimmtaldehyd sein. Wir wiesen dies auch noch durch den Vergleich mit dem wahren Paramethylhydrozimmtaldehyd nach. Letzterer wurde von Hrn. Young durch trockene Destillation von paramethylhydrozimmtsaurem und ameisensaurem Kalk dargestellt und durch die Oxydation zur zugehörigen Säure beim Stehen an der Luft mit Sicherheit identificirt. Er entspricht in seinen Eigenschaften ganz den übrigen von uns dargestellten später zu beschreibenden Aldehyden der Hydrozimmtsäurereihe und ist völlig verschieden von dem Aldehyd von Richter und Schüchner. Für diesen bleibt, da er mit Rücksicht auf die aus ihm bei der Oxydation mit Silberoxyd entstehende Säure weder Cuminaldehyd noch Normalpropylbenzaldehyd sein kann, nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse nur die Formel:



übrig. Derselbe muss also unter Umlagerung der normalen Propylgruppe des Cymols in die Isopropylgruppe entstanden sein und die daraus erhaltene Säure wäre also die bisher noch unbekannte Paramethylhydratropasäure.

Neben dem Paramethylhydratropaaldehyd entsteht, wie bereits erwähnt, ein in Natriumbisulfit nicht lösliches Oel, dessen endgültige Untersuchung wir von Errera [2]) zu erwarten haben. Wir konnten daraus, wie Errera, eine Fraction isoliren, die im Wesentlichen zwischen 220—226° (corr. und red.) siedet, dagegen zeigte das von uns aus dieser Fraction dargestellte Phenylhydrazon den Schmelzpunkt 88—89°, während Errera 75° angiebt.

Der Körper hat nach Errera die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} C_3H_5O \\ CH_3 \end{matrix}$ und wir halten ihn für ein Keton. Es scheint uns das noch unbekannte Paratolyläthylketon zu sein, weil es sich, wie Acetophenon, nicht mit Bisulfit verbindet und mit Bittermandelöl nicht zu einem Stilben-

[1]) v. Gerichten, diese Berichte XIII, 1719.
[2]) Errera, Gazz. chim. ital. 1889, 528 u. ff.

derivat condensirt werden konnte. Es röthet fuchsinschweflige Säure nicht und ist sehr widerstandsfähig gegen Silberoxyd [1]).

Einwirkung von Chromylchlorid auf Aethylbenzol.

Zu den Benzolkohlenwasserstoffen mit längeren Seitenketten, auf welche Etard Chromylchlorid hat einwirken lassen, gehört auch noch Aethylbenzol. Etard [2]) fand als Einwirkungsproduct Phenyläthylaldehyd. Wir mussten nach unseren Erfahrungen auch noch das Auftreten von Acetophenon erwarten. In der That wurden wir in dieser Voraussetzung nicht getäuscht. Es gelang uns, aus dem nicht mit Natriumbisulfit sich combinirenden Antheil des Reactionsproductes ziemlich beträchtliche Mengen Acetophenon zu isoliren. Dasselbe wurde durch seinen Geruch, seinen Schmelzpunkt (20.5°), sowie durch sein Hydrazon (Schmelzpunkt 105°) mit Sicherheit identificirt. — An dem Auftreten des Phenyläthylaldehyds, welcher in die Natriumbisulfitlösung geht und daraus in der gewöhnlichen Weise regenerirt werden kann, können wir nach den Eigenschaften des Reactionsproductes wohl nicht zweifeln. Daneben war mit Rücksicht auf den starken, bittermandelölartigen Geruch des erhaltenen Productes offenbar Benzaldehyd vorhanden. Etard behauptet zwar, dass der Bittermandelgeruch dem Phenyläthylaldehyd eigenthümlich ist [3]), wir haben denselben jedoch beim Arbeiten mit diesem Aldehyd nie bemerkt [4]).

---

[1]) Wir erhielten indess hierbei in ganz geringer Menge eine Säure, die wir mit Rücksicht auf ihren zu 173° (uncorr.) gefundenen Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften für Paratoluylsäure halten. Dass auch Ketone der Oxydation mit Ag_2O nicht ganz widerstehen, zeigte ein Versuch, den wir durch Hrn. Young mit Acetophenon ausführen liessen. Es bildete sich hierbei etwas Benzoësäure.

[2]) Etard, Ann. de chim. et de phys. Sér. 5, t. 22, Seite 246 u. ff.

[3]) Etard, loc. cit. Seite 249.

[4]) An dieser Stelle möchten wir darauf hinweisen, dass das Phenylnaphtalin, welches Zincke aus Phenyläthylaldehyd resp. Styrolenalkohol durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhalten hat (vergl. Zincke, Ann. Chem. Pharm. **226**, 23—59 und **240**, 137—146), schon mehrere Jahre früher von Erlenmeyer aus Phenylmilchsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure dargestellt worden ist. (Vergl. diese Ber. XIII, 304.) Zwar haben die analytischen Zahlen des höchst schwer verbrennlichen Körpers Erlenmeyer damals zu einer anderen Auffassung der Constitution des Körpers geführt; es kann aber nach den analytischen Ergebnissen (gef. C = 93.98 pCt. H = 6.61 pCt., ber. für $C_{16}H_{12}$ C = 94.1 pCt. H = 5.88 pCt.) des im hiesigen Laboratorium neuerdings aus Phenylmilchsäure dargestellten Körpers und dessen Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, wobei das von Zincke loc. cit. beschriebene Chinon entsteht, ein Zweifel an der Identität nicht bestehen.

Das in Vergleich gezogene Phenylnaphtalin verdanken wir der Güte des Hrn. Prof. Zincke und sprechen hiermit demselben unseren verbindlichsten Dank aus.

Unsere im Vorstehenden niedergelegten Erfahrungen über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten zeigen, dass die Etard'sche Reaction anders aufgefasst werden muss als bisher.

Nur die Methylbenzole geben, der Etard'schen Reaction unterworfen, regelmässig die entsprechenden Aldehyde; Benzolkohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten aber nicht. Hier treten — wenigstens in den von uns untersuchten Fällen — Ketone als Regel auf und nur bisweilen der entsprechende Aldehyd.

Anhang.

Die Reaction, welche uns von einem Gemisch von Benzylmethylketon und Benzaldehyd zum Stilben führte, scheint sowohl nach der Seite des Aldehyds als nach der des Ketons einer Verallgemeinerung fähig zu sein.

Durch Condensation von Benzylmethylketon mit *m*-Chlorbenzaldehyd erhielten wir einen in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 73—74° krystallisirenden Körper, welcher *m*-Chlorstilben sein dürfte (derselbe ist noch nicht analysirt worden).

Verwendeten wir bei der Reaktion statt des Benzylmethylketons das nach demselben Plan gebaute Desoxybenzoïn, so erhielten wir Stilben und Benzoësäure. Da wir nachweisen konnten, dass letztere aus Desoxybenzoïn allein nicht entsteht und auch Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen nicht entfernt so reichliche Mengen Benzoësäure liefert, wie das Gemisch, so ist die Benzoësäure ein integrirendes Product der Reaction und unsere oben gegebene Interpretation der Stilbenbildung aus Benzylmethylketon und Benzaldehyd erscheint genügend gestützt.

---

164. W. v. Miller und G. Rohde: Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe.

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

Aus unserer vorstehenden Abhandlung geht hervor, dass die in der Literatur verzeichneten Angaben über Aldehyde der Hydrozimmtsäurereihe zu streichen sind.

Im Nachstehenden möchten wir uns nun erlauben, einige ächte Vertreter dieser bisher unbekannten Klasse von Aldehyden vorzuführen.

Als gemeinsame Merkmale derselben heben wir ausser den übrigen allgemeinen Eigenschaften der Aldehyde hervor:

1. einen sehr charakteristischen, äusserst angenehmen Geruch, der uns an Flieder oder Jasmin erinnerte;

2. die Fähigkeit mit concentrirter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure Flüssigkeiten zu geben, die im durchfallenden Licht mehr oder weniger intensiv rosa bis carminroth gefärbt sind.

Wie die übrigen Aldehyde gehen sie bei längerem Stehen an der Luft glatt in die zugehörige Säure über.

1. Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$.

Derselbe wurde auf unsere Veranlassung von Hrn. Dr. Gerdeissen durch trockene Destillation eines Gemenges von hydrozimmtsaurem und ameisensaurem Kalk dargestellt.

Hr. Dr. Gerdeissen wird später über die Einzelheiten seiner Arbeit selbst berichten. Wir möchten hier nur hervorheben, dass derselbe ein Oel ist, das sich in seinen Eigenschaften eng den nachfolgend beschriebenen Aldehyden anschliesst und durch seine procentische Zusammensetzung, sowie durch den glatten Uebergang in Hydrozimmtsäure bei längerem Stehen an der Luft mit Sicherheit als Hydrozimmtaldehyd bestimmt werden konnte.

2. α-Methylhydrozimmtaldehyd, $C_6H_5.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H.CHO$.

Dieser Aldehyd wurde von uns durch trockene Destillation eines innigen Gemenges von α-methylhydrozimmtsaurem Kalk und der doppelten theoretischen Menge ameisensaurem Kalk dargestellt[1]).

Die Isolirung desselben erfolgte durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der öligen Antheile der Destillationsproducte mittelst Natriumbisulfitlösung, wobei sich die Bisulfitverbindung in sehr kleinen, weissen, fettglänzenden Schüppchen abscheidet.

Durch sorgfältiges Auswaschen mit Aether wurde die abfiltrirte und getrocknete Bisulfitverbindung von anhaftenden, öligen Bestandtheilen befreit und sodann durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt.

Der Aldehyd scheidet sich hierbei als ein gelbliches, angenehm fliederartig riechendes Oel an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Er wurde mit Aether aufgenommen, in ätherischer Lösung über entwässertem schwefelsauren Natron getrocknet und sodann der Destillation unterworfen. Er ging vollkommen farblos über. Sein Siedepunkt wurde bei wiederholten Destillationen im Mittel zu 226—227° (corr. und red.) gefunden. Die Ausbeute an destillirtem Aldehyd betrug im Durchschnitt 4 g aus 40 g α-Methylhydrozimmtsäure.

---

[1]) Die α-Methylhydrozimmtsäure hatten wir durch Reduction der entsprechenden Methylzimmtsäure mit Natriumamalgam dargestellt. Sie entsprach in ihren Eigenschaften den Angaben von Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 181.

Die Analyse ergab:

I. bei Anwendung von 0.1684 g Substanz 0.5003 g Kohlensäure und 0.1250 g Wasser.

II. bei Anwendung von 0.1408 g Substanz 0.4169 g Kohlensäure und 0.1052 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5.CH_2.\overset{CH_3}{\underset{}{C}}H.CHO$
	I.	II.	
C	81.02	80.75	81.08 pCt.
H	8.24	8.30	8.10 »

Der Aldehyd färbt fuchsinschweflige Säure nach kurzem Schütteln schön veilchenfarbig.

Mit ammoniakalischer Silberlösung längere Zeit (10 Minuten) im siedenden Wasserbade erhitzt, liefert er einen Silberspiegel[1]). Trägt man einen Tropfen des Aldehyds in eine Mischung von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser ein, so färbt sich die Schwefelsäure leuchtend orange und erscheint im durchfallenden Lichte, namentlich beim Schütteln der Flüssigkeit, deutlich rosa.

Beim Stehen an der Luft oxydirt sich der Aldehyd langsam zu α-Methylhydrozimmtsäure.

Wir verfuhren hierzu in der Weise, dass wir denselben in dünner Schicht auf Uhrgläser ausgossen und dann mehrere Wochen sich selbst überliessen; setzten wir dann die Flüssigkeit einige Minuten der Winterkälte aus und säeten einige Stäubchen α-Methylhydrozimmtsäure ein, so erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer compacten Krystallmasse, welche durch ihren Schmelzpunkt (gef. 37°) und ihre Befähigung sich durch conc. Schwefelsäure zu Methylhydrindon[2]) condensiren zu lassen, mit Sicherheit als α-Methylhydrozimmtsäure charakterisirt werden konnte.

Das Phenylhydrazon und das Anilid des α-Methylhydrozimmtaldehyds konnten wir nur als Oele erhalten, die wir nicht näher untersucht haben.

---

[1]) Wendet man eine ammon-alkalische Silberlösung an (vgl. unsere diesbezüglichen Angaben beim *m* Nitro-α-äthylzimmtaldehyd, diese Berichte XXII, 1839), so erfolgt die Spiegelbildung rascher. Doch ist in diesem Falle leicht ein Irrthum möglich, da ammon-alkalische Silberlösung auch für sich allein bei längerem Erhitzen im siedenden Wasserbade einen Silberspiegel liefert. Zunächst bildet sich in diesem Falle eine schwarze, spiegelnde Abscheidung von Berthollet'schem Knallsilber und diese zersetzt sich dann bei längerem Erhitzen unter Bildung des Silberspiegels.

[2]) Vergl. unsere Abhandlung: Zur Synthese von Indenderivaten, Ber. 22, 1830 und ff. Näheres über diese und entsprechende Condensationen behalten wir einer späteren Mittheilung vor.

3. Metachlorhydrozimmtaldehyd: $C_6H_4<^{CH_2 . CH_2 . CHO}_{Cl}$.

Derselbe wurde durch trockene Destillation einer innigen Mischung von metachlorhydrozimmtsaurem Kalk mit der doppelten theoretischen Menge ameisensaurem Kalk gewonnen und in analoger Weise wie der α-Methylhydrozimmtaldehyd isolirt.

Destillirt bildet er ein farbloses Oel. Der Geruch ist dem des α-Methylhydrozimmtaldehyds sehr ähnlich.

Eine Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff ergab ca. 240° (uncorr.).

Bei der Verbrennung lieferten 0.2775 g Substanz 0.6510 g Co_2 und 0.1382 g H_2O.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4<^{CH_2 . CH_2 . CHO}_{Cl}$
C	63.98	64.09 pCt.
H	5.53	5.34 »

Der Aldehyd besitzt alle charakteristischen Eigenschaften seiner Gruppe. In besonders hohem Grade besitzt er die Fähigkeit, concentrirte Schwefelsäure schön rosa bis carminroth zu färben.

Bei längerem Stehen (auch in verschlossenen Gefässen) scheidet er schön ausgebildete Krystalle von *m*-Chlorhydrozimmtsäure aus, die durch ihren Schmelzpunkt (73°) und ihre Befähigung zur Indonbildung [1]) mit Sicherheit identificirt wurde.

4. Paramethylhydrozimmtaldehyd: $C_6H_4<^{CH_2 . CH_2 . CHO}_{CH_3}$.

Denselben liessen wir durch Herrn Young durch trockene Destillation eines Gemisches von paramethylhydrozimmtsaurem und ameisensaurem Kalk darstellen.

Er ist ein Oel und zeigt in allen Eigenschaften die vollständigste Uebereinstimmung mit den vorigen Aldehyden.

Identificirt wurde er durch seine Oxydation zu der schon in der vorigen Abhandlung erwähnten, bei 116° schmelzenden Paramethylhydrozimmtsäure beim Stehen an der Luft.

Näheres über diesen Aldehyd sowie über die zugehörige Säure wird Herr Young in einer besonderen Abhandlung mittheilen.

---

[1]) Vergl. das oben beim α-Methylhydrozimmtaldehyd Gesagte.

165. L. Hagelberg: Ueber einige Schwefelcyan- und Selencyanverbindungen.

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

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

Das von Buff[1]) und Sonnenschein[2]) fast gleichzeitig im Jahre 1855 entdeckte Aethylenrhodanid war lange Zeit der einzige Vertreter der Rhodanide: $C_nH_{2n}(SCN)_2$ in der Fettreihe, bis 1874 Lermontoff[3]) das Methylenrhodanid darstellte.

Da nun weitere Dirhodanide in der Fettreihe noch nicht bekannt sind, erschien es zunächst als Zweck dieser Arbeit, solche Ester darzustellen und eingehend zu untersuchen.

1. *Trimethylenrhodanid*, $NCS.CH_2.CH_2.CH_2.SCN$.

Man kocht ein Molekül Trimethylenbromid mit zwei Molekülen Rhodankalium in alkoholischer Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler, bis die Ausscheidung von Bromkalium beendet ist. Dann wird ein Strom von Wasserdampf durch das Reactionsproduct geleitet; der Alkohol destillirt ab, Bromkalium geht in Lösung, etwaige Spuren von unzersetztem Trimethylenbromid werden durch die Wasserdämpfe übergetrieben, und ein schweres, braunes, halogenfreies Oel sinkt zu Boden, welches in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig Methylalkohol gewaschen und abfiltrirt; über Schwefelsäure getrocknet ergaben dieselben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	37.97	37.89	—	—	pCt.
H	3.80	3.92	—	—	»
N	17.72	—	18.04	—	»
S	40.51	—	—	40.60	»

Das demnach vorliegende, in 83 procentiger Ausbeute erhaltene Trimethylenrhodanid krystallisirt in weissen, bei 23° schmelzenden Blättchen; es ist löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether und lässt sich auch im luftleeren Raum nicht unzersetzt destilliren. Es reizt zum Niesen und erregt auf der Haut heftiges Brennen. Seine Lösung giebt nach dem Kochen mit wässriger Natronlauge auf Zusatz von Eisenchlorid die Rhodanreaction.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 100, 229.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 65, 257.
[3]) Diese Berichte VII, 1282.

Sulfid.

Fügt man zu einem Molekül Trimethylenrhodanid zwei Moleküle Kalilauge in Form einer frisch bereiteten 25 procentigen alkoholischen Lösung, so erstarrt das Ganze zu einem dicken, unangenehm ammoniakalisch riechenden Brei von alkalischer Reaction, der nach dem Filtriren als gelblich gefärbtes Pulver erscheint; im Filtrat lässt sich Blausäure nachweisen. Das Pulver wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und umkrystallisirt, darauf nochmals gewaschen und umkrystallisirt und so fort, bis es weiss glänzend erscheint. Dasselbe hat die Formel $C_3H_6S_2$, wie folgende Analyse der unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Verbindung erweist:

	Ber. für $C_3H_6S_2$	Gefunden I.	II.	
C	33.96	34.60	—	pCt.
H	5.66	5.96	—	»
S	60.38	—	60.11	»

Die Ausbeute betrug 71 pCt.

Dem Sulfide kommt entweder die einfache Formel $C_3H_6S_2$ (= Trimethylendisulfid $SCH_2CH_2CH_2S$) oder die verdoppelte d. i. $C_6H_{12}S_4$ (Ditrimethylentetrasulfid $C_3H_6<\begin{matrix}S_2\\S_2\end{matrix}>C_3H_6$) zu.

Das Trimethylenrhodanid ist demnach in ähnlicher Weise zerfallen, wie das Aethylrhodanid unter gleichen Bedingungen nach Brünning [1]) gespalten wird:

$$2C_2H_5SCN + 2KHO = (C_2H_5)_2S_2 + KCN + KCNO + H_2O;$$
$$(CH_2)_3(SCN)_2 + 2KHO = (CH_2)_3S_2 + KCN + KCNO + H_2O.$$

Das neue Sulfid ist ein blendend weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 71°, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol, Cumol, Nitrobenzol und in warmer Kalilauge. Es ist nicht destillirbar und verbrennt mit Schwefelflamme.

Für die Annahme eines Ditrimethylentetrasulfids, also für die verdoppelte Formel spricht folgende Beobachtung: Als man Aethylenrhodanid ebenfalls mit 2 Mol. Kali in 25 procentiger alkoholischer Lösung behandelte, trat heftige Erwärmung ein und es entstand eine Fällung, die nach dem Auswaschen und Trocknen sich identisch erwies mit Fasbender's [2]) Diäthylentetrasulfid $C_2H_4<\begin{matrix}SS\\SS\end{matrix}>C_2H_4$.

	Ber. für $C_4H_8S_4$	Gefunden I.	II.	
C	26.09	26.24	—	pCt.
H	4.35	4.61	—	»
S	69.56	—	69.35	»

[1]) Ann. Chem. Pharm. 104, 198.

[2]) Fasbender, diese Berichte XX, 464; Otto, diese Berichte XX, 79.

Von rauchender Salpetersäure wird das neue Sulfid leicht aufgenommen, auch verdünnte Salpetersäure löst es in der Wärme; dampft man die Lösung wiederholt mit Wasser ein, so hinterbleibt ein saurer Syrup. In Schwefelsäure ist das Sulfid beim Erwärmen löslich, auf Zusatz von Zink macht sich ein starker Mercaptangeruch geltend; die bei der Reaction sich entwickelnden Dämpfe färben Bleipapier gelb, und das Umsetzungsproduct giebt mit Kupfersulfat einen grünblauen Niederschlag; ohne Zweifel bildet sich das später noch näher zu beschreibende Trimethylenmercaptan. Das Sulfid kann man, wie wir nachher sehen werden, auch aus dem Trimethylenmercaptan durch Brom oder Salpetersäure erhalten.

Sulfonsäure.

Durch Salpetersäure wird Trimethylenrhodanid beim Erwärmen auf dem Wasserbade theils zu Schwefelsäure, theils zu Trimethylensulfonsäure oxydirt.

Trimethylenmercaptan, $HS.CH_2.CH_2.CH_2.SH$.

Wird Trimethylenrhodanid mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so geht beim Destilliren mit Wasserdampf ein brennbares, schwefelhaltiges Oel von starkem Mercaptangeruch über.

Um dasselbe mit Trimethylenmercaptan zu identificiren, stellte ich letzteres auf dem üblichen Wege dar:

Zu einem Molekül Trimethylenbromid fügt man zwei Moleküle Kaliumsulfhydrat einer 14 procentigen, frisch bereiteten alkoholischen Lösung; sobald die erste heftige Reaction, welche sich unter starker Erwärmung vollzieht, vorüber ist, erhitzt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, dann treibt man das Oel mit Wasserdämpfen über und schüttelt das Destillat mit Aether; die ätherische Lösung wird verdunstet.

Das so gewonnene, halogenfreie, widerlich und betäubend riechende, wasserhelle Oel wurde in einer Ausbeute von ca. 80 pCt. erhalten; es brennt mit Schwefelflamme, ist schwerer als Wasser, lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben und destillirt unzersetzt bei 169°.

	Ber. für $C_3H_8S_2$	Gefunden I.	II.	
C	33.33	33.80	—	pCt.
H	7.41	7.42	—	»
S	59.26	—	59.24	»

Die alkoholische Lösung des Trimethylenmercaptans giebt mit Bleisalzen eine gelbe, mit Kupfersulfat eine zeisiggrüne und mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung; mit gelbem Quecksilberoxyd verbindet sich das Mercaptan unter Zischen bei heftiger Erwärmung zu einer grauen Masse.

Bei längerem Stehen über Schwefelsäure zersetzt sich das Mercaptan unter Bildung von schwefliger Säure.

Eine ätherische Lösung des Mercaptans scheidet beim Verdunsten weisse Flocken des Sulfids ab; die nämliche Substanz entsteht, wenn man das Mercaptan mit Brom oder Salpetersäure oxydirt.

Hier mag noch ein Versuch Platz finden, welcher den Zweck hatte, aus einem Molekül Trimethylenrhodanid und einem Molekül Rhodankalium ein Brompropylrhodanid zu gewinnen gemäss der Gleichung:

$$C_3H_6Br_2 + KSCN = C_3H_6BrSCN + KBr.$$

40 g Trimethylenbromid, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler unter langsamem Zufliessen einer wässerigen Lösung von 19.2 g Rhodankalium erwärmt. Es schied sich Bromkalium aus, und auf Zusatz von Wasser zeigte eine dem Reactionsproduct entnommene Probe saure Reaction. Beim Destilliren mit Wasserdampf blieb Trimethylenrhodanid im Rückstand, während ein Oel überging von starkem Senfölgeruch; dasselbe bestand aus Trimethylenbromid und Allylsenföl, welch' letzteres sich durch sein Additionsproduct mit Ammoniak und Anilin nachweisen lässt. Die Bildung des Senföls ist zu erklären durch die Annahme, dass zunächst in der That Brompropylrhodanid entstanden und alsdann in Allylrhodanid und Bromwasserstoffsäure zerfallen ist:

$$C_3H_6BrSCN = C_3H_5SCN + HBr$$

und letzteres sich, wie bekannt, in Senföl umgelagert hat.

2. *Propylenrhodanid*, $CH_3.CH.SCN.CH_2SCN$.

Ein Molekül Propylenbromid wird mit zwei Molekülen Rhodankalium in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt, bis beim Erkalten der Lösung kein Rhodankalium mehr auskrystallisirt; die Operation nimmt etwa zwanzig Stunden in Anspruch. Darauf wird der Alkohol abdestillirt, zu dem Rückstand Wasser gegossen, bis das ausgeschiedene Bromkalium gelöst ist, und die Flüssigkeit mit Aether aufgenommen. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein braunes, halogenfreies Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Nitrobenzol. Die Ausbeute beträgt 46 pCt. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

	Ber. für $C_5H_6N_2S_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	37.97	38.07	—	—	pCt.
H	3.80	4.02	—	—	»
N	17.72	—	17.99	—	»
S	40.51	—	—	39.88	»

Mit Natronlauge gekocht giebt eine Lösung des Propylenrhodanids auf Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid die Rhodanfärbung.

Sulfid.

Versetzt man ein Molekül Propylenrhodanid mit zwei Molekülen Kalilauge, in Alkohol gelöst, so tritt heftige Erwärmung ein, es macht sich wie bei der Entstehung des weiter oben genannten Sulfides ein Ammoniakgeruch geltend, und auf Zusatz von Wasser fällt ein weisser, in Aether, Benzol, Amylenbromid löslicher Niederschlag zu Boden, der bei dem Versuch, ihn abzufiltriren, schon auf dem Filter zu einem braunen Oel schmilzt, welches mit Schwefelflamme verbrennt.

Offenbar hat sich auch im vorliegenden Falle ein Sulfid gebildet,

[Propylendisulfid: $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\ \quad\quad\dot{}\\ CH_2.S\end{matrix}$ oder Dipropylentetrasulfid:

$\begin{matrix}CH_3.CH.S.S.CH.CH_3\\ \quad\quad\quad\quad\dot{}\quad\quad\dot{}\\ CH_2.S.S.CH_2\end{matrix}$ resp. $\begin{matrix}CH_3.CH.S.S.CH_2\\ \quad\quad\quad\dot{}\quad\dot{}\\ CH_2.S.S.CH.CH_3\end{matrix}$]

doch konnte die Formel durch die Analyse nicht bestätigt werden, weil die Substanz nicht zu reinigen war; sie löst sich nämlich zwar in heissem Alkohol oder Eisessig und fällt beim Erkalten, noch besser auf Zusatz von Wasser, als weisses krystallinisches Pulver aus, doch schmilzt letzteres schon, während es noch im Lösungsmittel fein vertheilt ist, und es ballen sich die einzelnen Tröpfchen zu einer Oelschicht zusammen.

Sulfonsäure.

Propylenrhodanid wird durch Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade zu Propylendisulfonsäure oxydirt, wobei gleichzeitig Schwefelsäure auftritt.

Propylenmercaptan, $CH_3.CH.SH.CH_2.SH$

entsteht, wenn man Propylenrhodanid durch Zink und Salzsäure reducirt, und kann durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen gewonnen werden. Zweckmässiger bereitet man es wie folgt:

Ein Molekül Propylenbromid wird mit zwei Molekülen Kaliumsulfhydrat einer 14 proc., absolut alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt; sowie eine Reaction eintritt, die alsbald sehr heftig wird, entfernt man die Wärmequelle, um später noch kurze Zeit auf dem Wasserbade zu digeriren. Das Bromkalium wird abfiltrirt und mit Alkohol gut ausgewaschen; die Filtrate werden mit Wasser behandelt und das sich ausscheidende Oel durch Extraction mit Aether gewonnen. Die Ausbeute betrug 71 pCt. Das so erhaltene wasserhelle, halogenfreie Oel ist schwerer als Wasser, es besitzt einen widerlichen Geruch und verbrennt mit Schwefelflamme. Mit Wasserdämpfen lässt es sich nur schwierig übertreiben und destillirt im Kohlensäurestrom bei 152°; an der Luft zersetzt es sich beim Sieden unter Bildung des Sulfides.

	Ber. für $C_3H_8S_2$	Gefunden I.	II.
C	33.33	33.41	— pCt.
H	7.41	7.46	— »
S	59.26	—	58.80 »

Die alkoholische Lösung des Propylenmercaptans giebt mit Bleinitrat einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag; mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Mercaptan unter Zischen bei heftiger Erwärmung zu einem grauen Körper.

3. *Die Einwirkung von Rhodankalium auf Isobutylenbromid resp. Amylenbromid*

führte nicht zum Rhodanid, vielmehr bildete sich ein gelber Körper, der nach den Reactionen als ein Gemenge von Persulfocyansäure: $C_2N_2S_3H_2$ und Dithiocyansäure: $C_2N_2S_2H_2$ erkannt wurde.

Da man also auf diesem Wege nicht zum Isobutylenrhodanid gelangte, wollte ich versuchen, dasselbe durch Einwirkung von Chlorcyan auf ein Salz des Isobutylenmercaptans zu gewinnen.

Zur Darstellung des Isobutylenmercaptans verfuhr ich zunächst wie folgt: 1 Mol. Isobutylenbromid wurde mit 2 Mol. Kaliumsulfhydrat einer 14proc. alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; alsbald trat unter Entwicklung eines Gases die äusserst heftige Reaction ein, welche trotz starken Kühlens kaum gemässigt werden konnte; nach Erkalten der Lösung wurde dieselbe wieder erwärmt, nach Eintritt der Reaction wieder gekühlt und so fort, bis sich kein Bromkalium mehr ausschied, und durch Erwärmen keine Reaction mehr hervorgerufen wurde. Darauf fügte man zum Umsetzungsproduct Wasser und extrahirte mit Aether. Aus der ätherischen Lösung schied sich ein Oel ab, welches nach seinen Eigenschaften anscheinend als Isobutylenmercaptan, $(CH_3)_2 . C . SH . CH_2 . SH$, anzusprechen war, doch reichte seine Menge für die Analyse nicht aus. Das Mercaptan ist schwerer als Wasser, besitzt starken Mercaptangeruch und lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben; seine Lösung in verdünntem Alkohol giebt mit stark wässerigem Kupfersulfat einen hellgrünen, mit Bleinitrat einen gelben und mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist.

Da trotz der schlechten Ausbeute an Mercaptan im Reactionsproduct sich neben Bromkalium und Alkohol keine weitere Verbindung nachweisen liess, und auch kein unzersetztes Isobutylenbromid im Rückstand blieb, wurde bei einem neuen Versuch das sich entwickelnde Gas einer näheren Untersuchung unterzogen. Zu dem Zweck war das äusserste Ende des auf dem Reactionskolben befestigten Kühlers mit einer Gasentbindungsröhre versehen. Sobald die Reaction eintrat, entwickelte sich in Strömen ein mit russender Flamme brennendes Gas,

welches Bromwasser entfärbte; es erwies sich als ein Gemenge des ungesättigten Kohlenwasserstoffes C_4H_6 und von Schwefelwasserstoff, deren Entstehung durch die Gleichung:

$$C_4H_8Br_2 + 2KHS = C_4H_6 + 2H_2S + 2KBr$$

gegeben wird.

Als man den Kohlenwasserstoff in Brom leitete, wurde er vollständig absorbirt und zwar unter so heftiger Erwärmung, dass starkes Abkühlen nöthig war. Es bildete sich ein bromhaltiges Oel, welches durch Schütteln mit Natriumsulfitlösung von dem überschüssigen Brom befreit wurde; nach der Destillation — der Siedepunkt liegt bei 150° — erscheint das Oel klar und durchsichtig; es erwies sich über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet durch die Analyse als ein **Dibrombutylen**:

	Ber. für $C_4H_8Br_2$	Gefunden I.	II.	
C_4	22.43	22.03	—	pCt.
H_6	2.80	2.78	—	»
Br_2	74.77	—	74.69	»

Da also durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Isobutylenbromid das Mercaptan nicht in genügender Menge entsteht, auch ein Versuch, dasselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedendes Isobutylenbromid zu erhalten, vergeblich war, versuchte man durch Reduction des Chlorides der Isobutylendisulfonsäure das Mercaptan zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde die Isobutylendisulfonsäure $(CH_3)_2$: $CSO_3H.CH_2.SO_3H$ und zwar auf folgendem Wege dargestellt:

Ein Molekül Isobutylenbromid wird mit zwei Molekülen Natriumsulfit einer gesättigten wässerigen Lösung über freiem Feuer am Rückflusskühler erhitzt, bis das Bromid vollständig in Lösung gegangen ist; die Operation nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Die Flüssigkeit, in welcher sich das Natriumsalz der Isobutylendisulfonsäure und Bromnatrium befinden, dampft man mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Die rückständige, zähe Masse wird wiederholt mit Alkohol extrahirt. Der nach Verdunsten des Alkohols hinterbleibende dicke Syrup, welcher die freie Sulfonsäure in unreinem Zustande vorstellt, wird mit Wasser aufgenommen, mit Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt, und das Filtrat zur Trockene eingedampft; den Rückstand extrahirt man darauf mit Alkohol, worauf nach Verdunsten des Alkohols das Baryumsalz der Isobutylendisulfonsäure in Krusten hinterbleibt; aus wenig heissem Alkohol erhält man es in drusenförmigen Krystallen.

	Ber. für $C_4H_8S_2O_6Ba$	Gefunden I.	II.	III.	
C	13.60	13.74	—	—	pCt.
H	2.27	2.43	—	—	»
S	18.13	—	17.96	—	»
Ba	38.81	—	—	38.95	»

Aus dem Baryumsalz wurde mit Schwefelsäure die freie Isobutylendisulfonsäure als dicker Syrup gewonnen, der nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Um von dem Natriumsalz der Isobutylendisulfonsäure durch das Sulfonsäurechlorid hindurch zum Isobutylenmercaptan zu gelangen, verfuhr ich folgendermaassen: Ein Molekül isobutylensulfonsaures Natrium wurde mit zwei Molekülen Phosphorpentachlorid in einer Retorte mit aufrechtstehendem Halse auf 120° erhitzt. Das Reactionsproduct, welches das gebildete Isobutylendisulfonsäurechlorid: $C_4H_8(SO_2Cl)_2$ enthält, wird zu einer Mischung von Zink und Schwefelsäure gegeben; nach kurzer Zeit destilliren Oeltropfen von starkem Mercaptangeruch, deren alkoholische Lösung mit stark wässerigem Kupfersulfat eine grüne, mit Bleiacetat eine gelbliche, mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung hervorruft, welche auf Zusatz von Alkohol wieder verschwindet. Die Reactionen deuten demnach allerdings darauf hin, dass in der That durch Reduction des Säurechlorides Mercaptan entsteht, doch ermuthigten die Ausbeuten nicht zu weiteren Versuchen.

4. *Trimethylenselencyanid*, $NCSe.CH_2.CH_2.CH_2.SeCN$.

Ein Molekül Trimethylenbromid wird mit zwei Molekülen Selencyankalium in absolut alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Abscheidung von Bromkalium beendet ist; die Operation nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Durch Zugabe von Wasser fällt ein leicht erstarrendes, halogenfreies Oel, welches mit Aether extrahirt wird und nach dem Abdunsten des letzteren in prächtigen, glänzend weissen Würfeln oder Nadeln krystallisirt. Die Krystalle werden mit kaltem, verdünntem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Constanz getrocknet; sie sind hygroskopisch, lösen sich in Alkohol, Aether, Eisessig, besitzen einen widerlichen Geruch und verbrennen mit Selenflamme: ihr Schmelzpunkt liegt bei 51°.

	Ber. für $C_5H_6N_2Se_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	23.81	23.98	—	—	pCt.
H	2.38	2.51	—	—	»
N	11.11	—	11.07	—	»
Se	62.70	—	—	61.14	»

Trimethylenselencyanid löst sich in Salpetersäure beim Erwärmen unter Entwickelung brauner Dämpfe; engt man nun die Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich Selen ab; im Filtrat ist eine selenhaltige, organische Säure nicht enthalten.

Uebergiesst man ein Molekül fein gepulvertes Trimethylenselencyanid mit zwei Molekülen Kalilauge in alkoholischer Lösung und rührt das Reactionsproduct zur vollständigen Umsetzung tüchtig durch, verdünnt darauf mit Wasser, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht

mit Alkohol und Aether, bis die Waschflüssigkeit ganz klar abläuft, so verbleibt eine höchst beständige Verbindung, welche sich nicht in Aether, dagegen in Benzol, Eisessig und heissem Alkohol und ungemein leicht in Jodmethyl und Aethylenbromid löst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 54.5°. Die im Vacuum über Schwefelsäure gut getrocknete Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen, welche auf Trimethylendiselenid stimmen:

	Ber. für $C_3H_6Se_2$	Gefunden I.	II.	
C	18.00	18.22	—	pCt.
H	3.00	3.36	—	»
Se	79.00	—	78.12	»

Man kann diese Verbindung auch, da sie sich analog dem Ditrimethylentetrasulfid bildet, als Ditrimethylentetraselenid $(CH_2)_6Se_4$ auffassen.

5. *Propylenselencyanid*, $CH_3.CH.SeCN.CH_2.SeCN$.

Wirken zwei Moleküle Selencyankalium auf ein Molekül Propylenbromid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade ein, so ist nach ca. zwei Stunden die Reaction beendet; alsdann verdünnt man stark mit Wasser und extrahirt mit Aether. Aus der ätherischen Lösung schiesst die Verbindung in Nadelbüscheln an, welche durch ausgeschiedenes Selen schwach röthlich gefärbt sind; diese Selenabscheidung findet sehr leicht schon beim Stehen an der Luft statt und wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol wie durch Sonnenlicht beschleunigt. Man lässt daher die methylalkoholische, filtrirte Lösung der Substanz im Dunkeln verdunsten, wobei schneeweisse Krystalladern vom Schmelzpunkt 66° anschiessen, welche sich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Essigsäure, Benzol, Aceton lösen.

	Ber. für $C_5H_6N_2Se_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	23.81	23.97	—	—	pCt.
H	2.38	2.49	—	—	»
N	11.11	—	10.99	—	»
Se	62.70	—	—	61.35	»

Das Propylenselencyanid besitzt einen widerlichen Geruch, es reizt zum Niesen und erzeugt einen heftigen Schnupfen.

Alkoholische Kalilauge wirkt auf den Ester unter Abscheidung eines weissen krystallinischen Pulvers, das sich jedoch namentlich auf Zusatz von Wasser sofort zersetzt unter Abscheidung von Selen.

6. *Die Einwirkung von Selencyankalium auf Isobutylenbromid*

vollzieht sich in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Filtrirt man den Niederschlag vom Bromkalium ab, so krystallisiren aus dem Filtrat beim Erkalten rubinrothe, zu kugligen Aggregaten

vereinigte Nadeln; dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. In Aether sind sie fast unlöslich, sie verbrennen mit Selenflamme. Die so gewonnene Verbindung ist jedoch nicht das gesuchte Isobutylenselencyanid, sondern es erwies sich als identisch mit dem bereits von Verneuil[1]) durch Einwirkung von Jod auf Selencyankalium erhaltenen Körper: $C_3N_3Se_4K + H_2O$:

Ber. für $C_3H_2N_3OSe_4K$		Gefunden I.	II.
C	7.98	8.13	— pCt.
H	0.41	0.81	— »
N	9.31	—	9.24 »
K	8.65	—	— »

7. Aethylenselencyanid.

Da das Aethylenselencyanid noch wenig untersucht ist, schien es von Interesse, die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auch auf diesen Ester zu studiren.

Das Aethylenselencyanid erhält man nach Proskauer[2]) durch Erwärmen von alkoholischem Selencyankalium mit Aethylenbromid auf dem Wasserbade; es bildet sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 138° (gegen 128° nach Proskauer l. c.), welche in Aether schwer löslich sind. Ein Molekül des Aethylenselencyanids wurde mit zwei Molekülen Kalilauge einer absolut alkoholischen Lösung übergossen, und das Product gut durchgerührt. Sofort macht sich der auch bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Disulfocyan- und Diselencyan-Ester beobachtete, charakteristische, unangenehm ammoniakalische, von der Zersetzung des bei der Reaction gebildeten cyansauren Kaliums herrührende Geruch geltend und Blausäure war nachweisbar. Der in Wasser unlösliche Antheil des Reactionsproduktes ist ein widerlich riechendes gelbliches Pulver. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Aethylenbromid geruchlos und besass den Schmelzpunkt 130.5°. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Das Selenid ballt sich, mit Alkohol oder Aether behandelt, zu einem Oel zusammen, ist aber unlöslich in diesen Lösungsmitteln, wenig löslich in Benzol und Eisessig; es verbrennt mit Selenflamme.

Ber. für $C_2H_4Se_2$		Gefunden I.	II.
C	12.90	13.05	—
H	2.15	2.29	—
Se	84.95	—	83.73

Im Hinblick auf die analoge Bildungsweise des Diäthylentetrasulfids sollte man die verdoppelte Formel: $C_4H_8Se_4$ vorziehen.

[1]) Bulletin de la société chimique 41, 18.

[2]) Diese Berichte VII, 1281.

166. O. Böttinger: Ueber Dipyrogallopropionsäure.

(Eingegangen am 18. April.)

Die Eigenschaft des von den Herren O. Doebner und A. Förster (Ann. Chem. Pharm. 257, 62) beschriebenen Pyrogallol-Benzeïns, sich in Alkalien mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe aufzulösen, kommt auch der von mir gewonnenen und Dipyrogallopropionsäure genannten Substanz zu, über deren Darstellung und Eigenschaften ich in diesen Berichten XIII, 2404 eine Mittheilung veröffentlichte.

Die sogenannte Dipyrogallopropionsäure bindet ebenso wie das Pyrogallol-Benzeïn im Maximum 4 Acetylgruppen. Wird ihre rothe Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure gekocht, so tritt Entfärbung ein und es entsteht die farblose Lösung der Hydroverbindung, welche aber sehr oxydabel ist, der Luft Sauerstoff entzieht und sich färbt. Wird diese Zinkacetat enthaltende, farblose Lösung mit überschüssiger ausgekochter Natronlauge versetzt, so bleibt sie zunächst farblos, absorbirt aber momentan Sauerstoff und wird blau.

Der farblose Hydrokörper dürfte die eigentliche Dipyrogallopropionsäure sein, der rothgefärbte Körper ist das um 2 Atome Wasserstoff ärmere Oxydationsproduct. Die Analyse des völlig anhydridischen Körpers hatte auch weniger Wasserstoff ergeben, als der Voraussetzung entsprach. (Siehe loc. cit. 2407.)

Worms, den 16. April 1890.

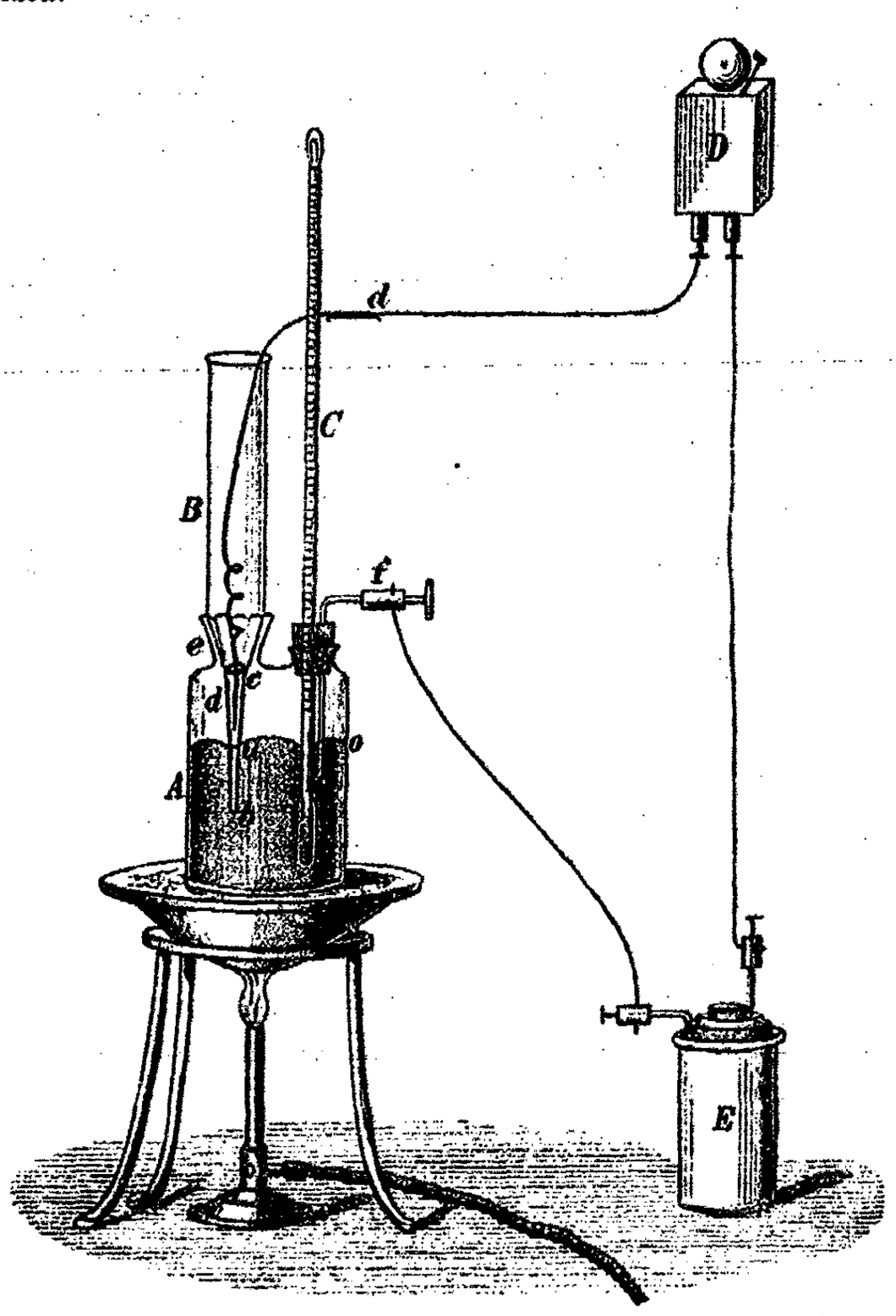
---

167. A. C. Christomanos: Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Schmelzpunkte.

(Eingegangen am 15. April.)

Man hat es weder mittelst der üblichen Capillarröhren, noch mittelst der concentrirten Schwefelsäure als Erhitzungsmittel in der Hand, ganz genau den Moment des Flüssigwerdens der zu untersuchenden Substanz und die Temperatur beim Eintritt dieses Moments zu treffen. Es hängt eben so viel vom persönlichen Auffassungsvermögen, als auch von der leichteren oder schwierigeren Aenderung des Molecularzustandes der Substanz und der meist problematischen

homogenen Erwärmung des ganzen Schwefelsäurevolumens ab, den Schmelzpunkt stets genau zu ermitteln, und meist ist man im Zweifel darüber, ob auch wirklich der tropfbar flüssige Zustand eingetreten ist, indem nicht selten die noch nicht geschmolzenen Partien der Substanz mit den schon flüssig gewordenen eine viscöse Masse bilden.



Gute Dienste leistete mir der vorstehende kleine Apparat, bei welchem die meisten der berührten Uebelstände ganz wegfallen. Bei demselben giebt ein elektrisches Läutewerk genau den Moment des Flüssigwerdens an, und die allmähliche Erhitzung der Substanz und des Thermometers wird durch Quecksilber vermittelt.

A ist ein cylindrisches Glasgefäss von 12 cm Höhe und 6 cm Durchmesser, das auf einem Sandbade oder im Luftbade erhitzt werden kann. Es hat zwei halsartige Oeffnungen, wovon die eine zur Aufnahme eines Korks dient, durch welchen ein Thermometer *C* und ein dicker Platindraht *f* gesteckt wird, während die andere sich nach unten konisch verjüngt und mit Rillen *e* versehen ist, um ein in eine lange Spitze *o a b* ausgezogenes Probirröhrchen *B* aufnehmen zu können.

Man füllt das Gefäss *A* mit reinem Quecksilber, so dass die Spitze *b* des Probirröhrchens etwa 2 cm tief (*a b*) unter das Quecksilberniveau *a o* eintaucht, und bringt nun die zu untersuchende Substanz in die Capillarspitze. Dies geschieht am einfachsten, indem man etwas von dieser Substanz in einem anderen Röhrchen vorsichtig zum Schmelzen bringt, die Capillarspitze in die Schmelze eintaucht und entweder durch Saugen oder durch Emporziehen eines die weite Oeffnung des Probirrohres schliessenden Stöpsels eine Schicht von 0.5 bis 1.5 cm Höhe in die Spitze bringt. Man lässt hierauf die Schmelze erstarren, entfernt die aussen anhaftende Substanz und bringt das Probirrohr in seine Stellung auf den Hals *e*. Nunmehr füllt man den Raum *a o* über der Substanz tropfenweise mit Quecksilber an, so dass sich davon eine Schicht von 1.5 bis 2 cm über dem Niveau des Quecksilbers im Gefässe bildet, und führt einen dünnen Platindraht *d* durch das Quecksilber bis zur Substanz ein, dessen anderes Ende mit einem Läutewerk communicirt; den Platindraht *f* verbindet man mittelst eines Kupferdrahts mit dem andern Pol des Elements *E*.

Erhitzt man nun, so steigt die Temperatur des Quecksilbers in *A* successive und gleichmässig durch dessen ganze Masse, mithin wird auch das Thermometer und die den Contact der Quecksilbersäule *a c* mit dem Quecksilber des Gefässes *A* verhindernde Substanzschicht erhitzt, und nur im Momente des Flüssigwerdens dieser Schicht werden sich die Quecksilbersäulen vereinigen. Diesen Moment zeigt nun das Glockensignal an und man hat sodann nur die Thermometergrade abzulesen.

Bei Temperaturen über 250° ist der ganze Apparat unter einen gut ziehenden Schornstein zu stellen. Das Quecksilber des Gefässes ist von Zeit zu Zeit zu filtriren oder nach dem Erkalten durch Abheben von den obenaufschwimmenden Substanztheilchen, Fett, Krystallen u. s. w. zu reinigen. Selbstverständlich sind Versuche mit Substanzen, welche Quecksilber lebhaft angreifen, zu vermeiden, wie z. B. mit Kalium, Jod oder Jodtrichlorid. Mit Phosphor und Schwefel

gelingt jedoch der Versuch noch. Ich habe in diesem Apparat unter andern den Schmelzpunkt des Eises und des Salpeters (338°) bestimmt.

Athen. Universitätslaboratorium, Januar 1890.

Nächste Sitzung: Montag, 28. April 1890, 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. April 1890.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Allen, E., Göttingen;
Kuwschinow, Iwan, Nowaja Alexandria;
Brendel, Carl,
Dieckmann, W., } Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Rosenbach, Prof. Dr. J., Göttingen (durch O. Wallach und R. Lorenz);
Landsteiner, Karl, Wien (durch J. Mauthner und E. Ludwig);
Ruhl, J., Laborat. d. Kgl. techn. Hochschule, Aachen (durch A. Michaëlis und A. Einhorn);
Held, Alfred, Professeur à l'École sup. d. Pharm.,
Muller, Paul Th., Chef d. trav. chim. à la Faculté des sciences, } Nancy (durch A. W. Hofmann und A. Haller).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von C. Hell. 26. Lfg. (Resorcin — Rosten). Braunschweig 1890.
642. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften.
No. 9: Hess, G. H. Thermochemische Untersuchungen.
No. 10: Neumann, Franz. Die mathematischen Gesetze der inducirten electrischen Ströme.

No. 11: Galilei, Galileo: Unterredungen und mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige, die Mechanik und die Fallgesetze betreffend.

No. 12: Kant, Immanuel. Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels.

648. Nickel, Emil. Die Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen. 2. Aufl. Berlin 1890.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Dr. C. Stoehr aus Kiel.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

168. F. W. Semmler: Ueber »indisches Geraniumöl«.

[Mittheilung aus dem Chem. Pharmac. Institut der Universität Breslau.]

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

Bei meinen folgenden Untersuchungen wurde ich von dem Gedanken geleitet, dass es möglich sein werde, durch in der Natur vorkommende ätherische Oele, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ besitzen und aus welchen sich durch Wasser entziehende Mittel Terpene darstellen lassen, sowohl einen Einblick in die Constitution der letzteren zu gewinnen als auch einen Weg zu eröffnen, auf welchem es möglich sein wird, eine Vorstellung zu erlangen über den chemischen Vorgang, durch welchen in der Pflanze gewisse Gruppen von Terpenen entstehen. Wenn sich wirklich solche Körper auffinden lassen, welche mit Leichtigkeit in Terpene übergeführt werden können, so ist es die nächste Aufgabe, die Constitution dieser Verbindungen von der empirischen Formel $C_{10}H_{18}O$ festzustellen.

Es war mir von vornherein klar, dass viele Körper, welche man heute zu den Benzolderivaten, speciell zu den Wasserstoffadditionsproducten desselben stellt, gar nicht in die Klasse dieser Verbindungen gehören, sondern in die Reihe der Methanderivate zu stellen sind, ja, dass sie sogar eine kettenförmige Bindung besitzen und keine ringförmige. Diese Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ scheinen mir aber, falls sie wirklich kettenförmige Bindung haben, ganz be-

BIBLIOTHÈQUE - ÉCOLE DE PHARMACIE

sonders dazu geeignet zu sein, einmal Aufschluss darüber zu geben, wann und warum bei Terpenbildung Ringschliessung erfolgt, sodann aber auch überhaupt Licht zu verbreiten über die Ringschliessung während der chemischen Vorgänge innerhalb der Pflanze, welche ja aus kettenförmig angeordnetem Rohmaterial ringförmig gebundene Körper darzustellen weiss.

Um diese Fragen der Entscheidung näher zu führen, habe ich ausser anderen Körpern von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ das Geraniol, welches Jacobsen (Ann. Chem. Pharm. 157, 232) aus dem indischen Geraniumöl und Gintl (J. 1879, 941) aus dem Pelargoniumöl dargestellt und näher untersucht hat, in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Ich hätte nun, da die letzteren durchaus nicht abgeschlossen sind, obige Fragen an dieser Stelle noch nicht näher berührt und nicht angegeben, dass ich mir dieses specielle Gebiet vorbehalte, wenn ich nicht in Bezug auf das »indische Geraniumöl« durch eine Notiz in diesen Berichten (XXIII, Ref. S. 175) von Seiten des Hrn. Frank D. Dodge dazu gezwungen worden wäre. Letzterer bringt daselbst mehrere Angaben über Citronellaöl (Andropogon nardus) und giebt an, dass er sich die fernere Untersuchung der übrigen Andropogonarten vorbehalte. Abgesehen von anderen Gründen können nun die von mir begonnenen Untersuchungen über »indisches Geraniumöl« und andere ganz nahe verwandte Species nicht unterbrochen werden, weil im hiesigen Laboratorium gleichzeitige Untersuchungen über Rosenöl im Gange sind, welche zweifellos nahe chemische Beziehungen zwischen Geraniol und dem flüssigen Hauptbestandtheil dieses Oels ergeben haben. Selbstverständlich stelle ich die Untersuchungen über Andropogonarten, welche nicht nahe mit denjenigen, welche »indisches Geraniumöl« liefern, verwandt sind, ein, obwohl sie bereits in Angriff genommen sind.

Das an Arten sehr reiche Pflanzengenus Andropogon liefert in Indien das Material zur Darstellung vieler ätherischer Oele, welche im Handel die verschiedensten Namen führen und in den meisten Büchern in Bezug auf die Abstammung von den einzelnen Pflanzenspecies durcheinander geworfen werden. Da es jedoch augenblicklich hier nicht der Ort ist, auf die Klärung dieser Frage näher einzugehen, will ich nur hervorheben, dass Andropogon Schoenanthus L. ein Oel liefert, welches unter dem Namen »indisches Geraniumöl« im Handel erscheint.

Es wurden von mir zwei verschiedene Rohöle untersucht; beide stammen aus der Fabrik für ätherische Oele von Schimmel & Co. in Leipzig, so dass über ein durchaus reines Material verfügt wurde.

Die Rohöle waren von olivengrüner Farbe und zeigten einen äusserst angenehmen Birnengeruch, nur in äusserster Verdünnung an den Geruch von Rosen erinnernd. Das specifische Gewicht des einen

Rohöls betrug bei 16° C. 0.8868, jenes des andern 0.8871 bei derselben Temperatur; ich füge hinzu, dass letzteres schon Jahre hindurch in einer gut verschlossenen Flasche gestanden hatte. Beide Rohöle erwiesen sich chemisch durchaus gleich zusammengesetzt.

0.1621 g gaben 0.4541 g Kohlensäure = 76.40 pCt. Kohlenstoff; 0.1664 g Wasser = 11.41 pCt. Wasserstoff.

Die Reaction des Oels ist eine schwach saure; optisch sehr wenig activ, lenkt es den polarisirten Lichtstrahl 20 Minuten nach links ab bei 100 mm Säulenlänge. Ich befinde mich bei dieser Angabe im Widerspruch mit Jacobsen und Gintl: beide Forscher untersuchten ein Oel, welches auf den polarisirten Lichtstrahl keine Wirkung ausübte; dagegen unterwarf Gladstone ein Oel der Untersuchung, welches ebenfalls links ablenkte, jedoch ein wenig mehr als das meinige. Es geht hieraus hervor, dass, richtige Beobachtung bei allen Untersuchungen vorausgesetzt, das »indische Geraniumöl« entweder inactiv oder schwach links ablenkend auftritt.

Um das Rohöl in seine Bestandtheile zu zerlegen, wurde es der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei derselben stellte es sich heraus, dass es im Wesentlichen aus einem einzigen Bestandtheil besteht, welcher bei 17 mm Druck constant bei 120.5 — 122.5° siedet, und zwar befindet sich dieser Körper zu cr. 92 pCt. im Rohöl. Bis 120.5° geht ein Theil über, welcher deutlich sauer reagirt und äusserst unangenehm riecht; im Rückstand bleibt ein dunkelbraunes Oel, welches bei 17 mm Druck bis 122.5° nicht überdestillirt. Weder das Rohöl noch eine Fraction konnte durch Abkühlung auf —20° C. zum Erstarren gebracht werden.

Fraction 120.5—122.5° (bei 17 mm) wurde näher untersucht.

Durchaus farblos, zeigt sie einen noch angenehmeren Geruch als das Rohöl. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 0.8900. Bei den Verbrennungen wurden folgende Werthe erhalten:

0.1381 g gaben 0.3937 g Kohlensäure = 77.75 pCt. Kohlenstoff; 0.1436 g Wasser = 11.55 pCt. Wasserstoff.

0.1679 g gaben 0.4782 g Kohlensäure = 77.68 pCt. Kohlenstoff; 0.1747 g Wasser = 11.56 pCt. Wasserstoff.

Der Körper $C_{10}H_{18}O$ verlangt 77.92 pCt. Kohlenstoff, 11.69 pCt. Wasserstoff.

Hieraus folgt, dass in obiger Fraction 120.5—122.5° das Geraniol früherer Forscher vorliegt, womit auch die übrigen Reactionen und Derivate übereinstimmen. Die Fraction siedet, wie schon angegeben wurde, innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls constant; bei der Destillation in zwei gleiche Theile getheilt, zeigen die beiden entstehenden Fractionen vollkommen gleiches specifisches Gewicht und gleiche chemische Zusammensetzung.

Constitution des Geraniols. Jacobsen hat verschiedene Derivate des Geraniols dargestellt und vor allen Dingen seine Alkoholnatur

festgestellt. Jedoch findet sich weder bei ihm noch in der sonstigen Literatur eine weitere Angabe über die Constitution: man hat das Geraniol als mit dem Borneol isomer in die ringförmig gebundenen Körper eingereiht. Mir kam es nun vor allen Dingen darauf an, nachzuweisen, ob eine ringförmige oder kettenförmige Bindung im Geraniol vorliegt. Abgesehen von dem bedeutend höheren Siedepunkt, welchen das Geraniol zeigt, und durch welchen es sich vom Borneol und ähnlich constituirten Körpern $C_{10}H_{18}O$ wesentlich unterscheidet, abgesehen ferner von dem wesentlich niedrigeren specifischen Gewicht, suchte ic einen directen Beweis für die kettenförmige Bindung zu erlangen. Derselbe bot sich nun ausser dem ganzen chemischen Verhalten besonders in der Bestimmung des Molecularbrechungsvermögens des Geraniols.

Alle angegebenen Brechungen beziehen sich auf eine Temperatur von 20^0 C.

Linie n
Li = 1.4741
Na = 1.4766. Durch Interpolation berechnete sich
n_e = 1.4745.

Das specifische Gewicht des Geraniols beträgt bei 20^0 C. = 0.8894. Es berechnet sich hiernach der Refractionswerth, die Formel $\frac{(n^2-1).P}{(n^2+2)d}$ zu Grunde gelegt, zu 48.71. Die Dispersion des Geraniols ist, wie sich schon aus den Brechungen für Lithium- und Natriumlicht ergiebt, eine geringe; um so mehr sind wir berechtigt, aus den optischen Grössen Schlüsse zu ziehen für die Constitution.

Da wir es ferner im vorliegenden Falle mit einem chemisch reinen Körper zu thun haben, folgt aus obigem Refractionswerth, dass eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ vorliegt, in welcher sich 2 Aethylenbindungen vorfinden. Denn legen wir die von Brühl aus vielen Körpern berechneten Grössen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu Grunde, Grössen, welche inzwischen zahlreiche Bestätigung gefunden haben, so ergiebt sich für die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ der Refractionswerth 45.10.

Rechnen wir das von Brühl angegebene Increment von 1.78 für eine Aethylenbindung zwei Mal hinzu, so erhalten wir 48.66. Wir müssen hiernach unzweifelhaft für das Geraniol 2 Aethylenbindungen annehmen; die erhaltenen und berechneten Refractionswerthe decken sich innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen sehr gut.

Es fragt sich nun, wie stimmt das chemische Verhalten des Geraniols hiermit überein? Auch dieses erfordert 2 Aethylenbindungen; Jod und Brom werden in dem Maasse aufgenommen, dass sich für die Molekel Geraniol ca. 4 Atome Brom resp. Jod berechnen lassen; namentlich hat die jodometrische Methode gute Resultate ergeben. Brom wirkt sehr schnell substituirend und dann Wasser entziehend.

Ein Körper nun, welcher die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt und unzweifelhaft 2 Aethylenbindungen aufweist, kann unmöglich ringförmige Bindung besitzen, sondern er gehört in die Fettreihe mit kettenförmiger Bindung. Es ist demnach das Geraniol dem Borneol, Cineol, Terpineol u. s. w. »sättigungsisomers; da ferner Geraniol zweifellos ein Alkohol ist, gehört er zu den doppelt ungesättigten Alkoholen der Fettreihe $C_nH_{2n-2}O$. Bekannt ist diese Reihe der Alkohole sehr wenig; in der Natur ist kein hierher gehöriger constatirt worden. Fast einzig sind es die Untersuchungen von Saytzeff und seinen Schülern, welche mehrere Alkohole dieser Reihe nach der Methode Saytzeff und Wagner für ungesättigte Alkohole aus Allyljodid, Zink und Aethylestern der Essigsäurereihe darstellten. Jedoch erkannte dieser Forscher (Ann. Chem. Pharm. 185, 130) schon, wie wichtig gerade das Studium dieser Alkoholreihe für gewisse Naturproducte werden könnte, wenn es gelänge, durch Wasserentziehung aus den Alkoholen $C_nH_{2n-3}OH$ zu Verbindungen von derselben Zusammensetzung wie die Terpene zu gelangen, wenn er selbst auch in ganz anderem Sinne diese Worte meinte und auch nicht ahnen konnte, dass diese Alkohole in der Natur vorkommen, und dass diese Alkohole zur Aufklärung über die Ringschliessung zu Terpenen dienen könnten. Erst die vielfachen Untersuchungen der letzten Jahre sind es gewesen, welche oben ausgesprochene Fragen entstehen lassen und ihrer Beantwortung näher zu führen versprechen konnten.

Für die weitere Constitution des Geraniols gebe ich vorläufig nur an, dass bei seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat, wenn sie vorsichtig geleitet wird, fast quantitativ 1 Molekül Isovaleriansäure aus 1 Molekül Geraniol entsteht. Ferner ist für die Constitution entscheidend das Verhalten des Geraniols Phosphorsäureanhydrid gegenüber.

Lässt man unter guter Kühlung Geraniol zu überschüssigem Phosphorsäureanhydrid fliessen, so tritt sofort Wasserentziehung ein. Destillirt man im Vacuum ab, so destillirt bei 17 mm von 60—220° ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen ab, und zwar ein Terpen von 60—65° und ein Polyterpen von 205—215°; letzteres zeigt prachtvollen Dichroismus. Die Feststellung dieser Terpene, wohin sie gehören, ist noch nicht beendet; soviel geht jedoch aus diesen Versuchen hervor, dass bei der Wasserentziehung Ringschliessung stattgefunden haben muss. Es liegen demnach für die Constitution des Geraniols nur zwei Möglichkeiten vor: bei optischer Activität

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH_2.CH:CH.CH(CH_3).CH:CHOH;$$

bei optischer Inactivität

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.CH_2OH;$$

im letzteren Falle würde ein primärer Alkohol vorliegen; die chemischen Reactionen, d. h. die Leichtigkeit, mit welcher sich der Aether $(C_{10}H_{17})_2O$, das Sulfid $(C_{10}H_{17})_2S$ u. s. w. bilden, sprechen für letzteren Fall, ohne dass ich damit die Frage auch nur im Entferntesten lösen möchte; weitere Untersuchungen werden entscheiden. — Ich unterlasse ferner absichtlich, schon jetzt Folgerungen für obige Fragen aus den bisherigen Resultaten zu ziehen; ich habe einen Theil der letzteren nur veröffentlicht, um zu zeigen, dass ich mich schon längere Zeit damit beschäftigt habe und mich weiter beschäftigen werde.

Breslau, Ende März 1890. Chem. Pharm. Institut der Universität.

169. L. Balbiano: Synthese des Pyrazols.

(Eingegangen am 14. April.)

In meiner ersten Abhandlung[1]) über N-substituirte Pyrazole habe ich angedeutet, dass man das Pyrazol, die Grundsubstanz einer täglich wachsenden Körperklasse, vielleicht selber wird darstellen können; zu dieser Aeusserung veranlasste mich die Lectüre der kurzen Notiz über das Diamin von Curtius[2]), welche einige Monate zuvor erschienen war. Man sollte nämlich, wenn Epichlorhydrin auf jene Verbindung in ähnlicher Weise einwirkte, wie es nach meinen Versuchen mit monosubstituirten aromatischen Hydrazinen sich umsetzt, zum Pyrazol selber gelangen. Im Januar vorigen Jahres hat nun Curtius[3]) seine schönen Untersuchungen über das Hydrazin ausführlich mitgetheilt, und ich wollte mich nunmehr mit der Untersuchung der Einwirkung auf Epichlorhydrin beschäftigen, aber eine andere Reihe von eigenen Arbeiten in der Pyrazolgruppe zwang mich, die Untersuchung auf das gegenwärtige Studienjahr zu verschieben. Inzwischen hat Buchner[4]) auf Veranlassung von Curtius das Verhalten des Diazoessigesters auf ungesättigte Fettsäureester und die Einwirkung des diazoessigsauren Methyls auf Acetylendicarbonsäuremethylester, $CO_2CH_3 . C{:}C . CO_2CH_3$, geprüft und den Methylester der Acetylendicarbondiazoessigsäure, $C_3HN_2(COOCH_3)_3$, erhalten. Letztere zerfällt beim Erhitzen auf 230—240° in Kohlensäure und eine

[1]) Rend. Acc. Lincei 1888 und Gazz. chem. Ital. 18, 356.
[2]) Diese Berichte XX, 1632.
[3]) Journ. f. pract. Chem. 1889, 27.
[4]) Diese Berichte XXI, 2637 und XXII, 842.

Substanz $C_3H_4N_2$, deren Moleculargrösse sich mittelst der kryoskopischen Methode nicht hinreichend genau bestimmen liess. Im verflossenen October[1]) hat Buchner die weitere Untersuchung der Substanz mitgetheilt, ihre Moleculargrösse durch Dampfdichtebestimmung festgestellt und nach einer Vergleichung mit Japp's Glyoxalin die Meinung ausgesprochen, dass jener Kern der dreibasischen Säure das Pyrazol

sein könnte.

Bei dieser Sachlage hielt ich es für angezeigt, die Einwirkung des Diamins auf Epichlorhydrin zu studiren und zwar um einerseits die Bildung von Pyrazolen aus Epichlorhydrin zu verallgemeinern und um andererseits zu entscheiden, ob Buchner's Verbindung wirklich Pyrazol wäre.

Die erhaltenen Resultate theile ich in vorliegender Notiz mit.

Vom Glycocoll ausgehend stellte ich mir Diazoessigester dar, und da mir nichts daran lag, letzteren in ganz reinem Zustande zur Verfügung zu haben, unterliess ich die Behandlung des rohen Esters in kleinen Portionen mit Barythydrat und die darauf folgende Destillation im Dampfstrome. Der rohe Ester wurde direct in das Natriumsalz der Triazoessigsäure übergeführt, ohne dass die Ausbeute sich wesentlich von der von Curtius erhaltenen unterschied. Aus dem Natriumsalz wurde die Triazoessigsäure, aus dieser mittelst Schwefelsäure Hydrazinsulfat, aus letzterem mittelst Kali das Hydrazinhydrat vom Siedepunkt 119° bereitet, und dieses diente zu den Versuchen mit Epichlorhydrin.

Die Reaction zwischen Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat vollzieht sich, wenn man kein Lösungsmittel anwendet, unter starker Wärmeentwicklung und verläuft in erster Phase nach folgender Gleichung, welche auch für die übrigen bis jetzt untersuchten Hydrazine zutrifft:

$$CH_2 . CH(O) . CH_2Cl + 2N_2H_4 . H_2O = CH_2 . CH(O) . CH_2 . N_2H_3 . H_2O + N_2H_4 . HCl + H_2O.$$

Ich bin geneigt zu glauben, dass das Hydratwasser in das Molekül des Substitutionsproductes eingeht, da letzteres, wie aus dem Folgenden ersichtlich, nur sehr schwer Wasser abspaltet und in Pyrazol übergeht.

[1]) Diese Berichte XXII, 2165.

Die Reaction verläuft, wie folgender Versuch zeigt, quantitativ.

5 g Epichlorhydrin in 50 g absolutem Alkohol werden mit 5.4 g Hydrazinhydrat versetzt und 5 Stunden lang zum Sieden im Kolben am Rückflusskühler erhitzt. In dem Maasse, wie die Reaction fortschreitet, setzt sich am Boden des Kolbens eine Oelschicht von Hydrazinchlorhydrat ab, welche beim Abkühlen erstarrt. Aus dem Alkohol scheidet sich beim Erkalten noch etwas Hydrazinchlorhydrat ab; die Gesammtmenge dieses Salzes betrug 3.5 g, während sich nach obiger Reactionsgleichung für die angewandten Mengen 3.7 g berechnen. Das Chlorhydrat wurde zur Controlle mittelst Benzaldehydes in Benzalazin verwandelt, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure 10.2 g wog, während theoretisch aus 3.5 g Hydrazinchlorhydrat 10.6 g Benzalazin entstehen sollen.

Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen gelben, an der Luft sich bräunenden, wasserlöslichen Syrup, aus welchem ich keine charakterisirte Verbindung isoliren konnte. Dass dieser Syrup jedoch die Verbindung $CH_2.CH.CH_2.N_2H_3$ (mit O) enthält, schliesse ich überdies aus der Beobachtung, dass seine salzsaure Lösung Platinchlorid auch in der Kälte stark reducirt.

Ich habe vielfach versucht, aus der vorliegenden Verbindung Wasser abzuspalten und sie unter Wegnahme von Wasserstoff in einigermaassen befriedigender Weise in Pyrazol überzuführen, habe aber keine guten Resultate erzielt: als Wasserentziehungsmittel kamen zur Verwendung Schwefelsäure, Chlorzink und Kaliumhydrosulfat; die erhaltenen Pyrazolmengen waren jedoch stets sehr geringe, da die Verbindung grösstentheils verharzte. Die relativ beste Ausbeute an Pyrazol erzielt man folgendermaassen.

Man versetzt 10.8 g Hydrazinhydrat mit 10 g Epichlorhydrin und verbindet den Kolben sofort mit einem Rückflusskühler; nach 3 bis 4 Minuten wird die Reaction — ohne Wärmezufuhr — heftig, und das Epichlorhydrin verschwindet völlig. Nach Beendigung der Reaction erhitzt man das Ganze noch 25—30 Minuten in einem Wasserbade, lässt dann erkalten, versetzt die gelbe Flüssigkeit mit 10—12 g gepulvertem Zinkchlorid und erhitzt dann von Neuem 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Die gelbbraune, pechartige Masse wird mit 300—400 ccm Wasser versetzt und dann in starkem Dampfstrom destillirt. Mit dem Wasserdampf geht die geringe Menge des entstandenen Pyrazols und Ammoniaks über. Das Destillat wird mit Quecksilberchlorid behandelt, und unterbricht man die Destillation, wenn das Uebergehende durch jenes Reagens nicht mehr getrübt wird. Die flockige Fällung ist ein Gemisch der Quecksilberverbindung des Pyrazols und des Ammoniaks.

Auf diese Weise erhält man eine Fällung, deren Gewicht nach dem Trocknen über Schwefelsäure 4.4 g beträgt. Läßt man dagegen nach dem Zusatz des Chlorzinks über freiem Feuer am Rückflusskühler kochen, so ist die Ausbeute etwas kleiner: man erhält nur 4 g Fällung. Die Ausbeute wird noch geringer, wenn man, nachdem die Reaction in der Kälte vollendet ist, 4 Stunden lang über freiem Feuer am Rückflusskühler ohne Zusatz von Chlorzink erhitzt: das Gewicht des Niederschlags beträgt dann nur 1.9 g.

Die Quecksilberverbindungen werden in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung des salzsauren Pyrazols und Ammoniaks auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft, dann mit 40procentiger Kalilauge zerlegt und das Pyrazol mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein farbloser Rückstand, welcher bald zu einer aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt.

Die Analyse des Körpers gab folgendes Resultat:

	Ber. für C_3H_4N	Gefunden
C	52.94	52.65 pCt.
H	5.88	5.97 »
N	41.17	40.99 »

Das Pyrazol krystallisirt in schönen, farblosen, harten Nadeln und löst sich leicht in kaltem Wasser; diese Lösung ist neutral; es wird ferner von Alkohol und Aether aufgenommen, besitzt einen schwachen Pyridingeruch, schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit bei 69.5—70° und kocht bei 186—188° unter 757.9 mm Druck. Die Bestimmung des Siedepunktes wurde mit dem Apparat von Siwoloboff vorgenommen. Die wässerige, selbst stark verdünnte Lösung giebt mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung und einen weissen, in warmem Wasser nahezu unlöslichen Niederschlag mit ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Die Eigenschaften des Pyrazols aus Epichlorhydrin stimmen völlig mit denjenigen der Buchner'schen Verbindung überein, und die nachfolgende Untersuchung des Platinsalzes und Pikrates bestätigt lediglich die Identität beider Körper.

Pyrazolchloroplatinat, $(C_3H_4N_2HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$.

Wenn man eine salzsaure, concentrirte Lösung von Pyrazol mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Pyrazolplatinat in schönen, gelbrothen Nadeln aus. Das Salz löst sich in Wasser, besonders in warmem, ferner in Alkohol. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° und langsam beim Verweilen über Schwefelsäure entweichen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
$2\,H_2O$	6.19	6.30 pCt.
Pt (im trocknen Salz)	35.64	35.67 »

Wenn man das trockene Platinsalz im dünnen Glasröhrchen auf 205° erhitzt, so wechselt es die Farbe; die gelbrothe Farbe geht in Strohgelb über und bleibt bis 250° unverändert. Bei wenig höherer Hitze zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. Gleichzeitig mit dem Farbenwechsel tritt Unlöslichkeit ein; ich habe diese Umwandlung quantitativ verfolgt und festgestellt, dass ähnlich wie bei dem Pyridinchloroplatinat Salzsäure austritt:

0.1926 g lufttrockenes Pyrazolchloroplatinat verloren bei 100° 0.0124 g Wasser; nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° blieb das Gewicht constant; beim allmählichen Erwärmen auf 200—210° verloren sie anfangs schnell, später langsam Salzsäure, im Ganzen 0.0485 g.

Hieraus berechnen sich folgende Procentzahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_3H_4N_2HCl)_2PtCl_4 . 2\,H_2O$
$2\,H_2O$	6.43	6.19 pCt.

	Gefunden	Ber. für $(C_3H_4N_2HCl)_2PtCl_4 - 4\,HCl$
$4\,HCl$	26.91	26.77 pCt.

Das so erhaltene Salz, $\begin{matrix} C_3H_3N_2 \\ C_3H_3N_2 \end{matrix}\!>\!PtCl_2$, ist ein hellgelbes Pulver, unlöslich selbst in warmem Wasser und zerfällt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$
Cl	17.75	17.78 pCt.

Die Beobachtung, dass die ersten Antheile der Salzsäure leichter weggehen, lässt es zweifelhaft erscheinen, ob man durch geeignete Bemessung der Temperatur eine Verbindung, $(C_3H_4N_2)_2PtCl_4$, erhalten kann, welche dem von Anderson in der Pyridinreihe erhaltenen Salz analog wäre.

Pyrazolpikrat, $C_3H_4N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$,

entsteht, wenn man in eine ätherische Pyrazollösung eine ätherische Pikrinsäurelösung giesst. Das Salz krystallisirt in schönen, gelben Nädelchen, welche bei 159—160° schmelzen und sich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser lösen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	23.57	23.56 pCt.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich Folgendes:

1. Die zweite Phase der Reaction zwischen Epichlorhydrin und Hydrazin, d. h. die Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, vollzieht sich, allerdings in beschränktem Maasse, und führt zum Pyrazol, gemäss folgender, bei den monosubstituirten Hydrazinen allgemein gültigen Gleichung:

$$CH_2 . CH . CH_2 . Cl + 2\,N_2H_4 . H_2O = C_3H_4N_2$$

(mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH)

$$+ N_2H_4 . HCl + 3\,H_2O + H_2.$$

Der Wasserstoff tritt nicht im freien Zustande auf, sondern verwandelt eine entsprechende Menge Hydrazinchlorhydrat in Salmiak.

2. Das so erhaltene Pyrazol ist identisch mit dem Kern der Acetylendicarbondiazoessigsäure von Buchner.

Messina, Universitätslaboratorium, im April 1890.

---

170. Robert Otto: Aethoxyakrylsäure aus α-Dichlorpropionsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In seiner im Jahre 1889 erschienenen Inaugural-Dissertation, welche den Titel führt: »Studien über gebromte Propionsäuren und die daraus durch Einwirkung von alkoholischem Kali entstehenden Reactionsproducte« [1]), hat Wilhelm Merz das Verhalten der zuerst von Friedel und Machuca [2]) dargestellten, von Philippi und Tollens [3]) näher untersuchten α-Dibrompropionsäure (Schmelzpunkt 60—61° C.) gegen alkoholisches Kali eingehend besprochen. Wenn man 1 Molekül der Säure mit einer Lösung von 4 Molekülen Aetzkali in 93procentigem Weingeist während 6 Stunden im Wasserbade erhitzt, die Lösung nach mechanischer Entfernung des entstandenen Bromkaliums und Verjagen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, so entzieht ihr Aether ein Product, welches aus der ätherischen Lösung in Gestalt eines dicklichen Oeles zurückbleibt. Wird

[1]) München, Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
[2]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 2, 72.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 171, 315.

dieses wiederholt mit siedendem Petroleumäther behandelt, die entstandene Lösung verdunstet, so erhält man kleine, bei 108° schmelzende Krystalle einer bromfreien Säure. Diese Säure, welche leicht in Wasser, Aether, Alkohol, Petroleumäther, Benzol und allen anderen Lösungsmitteln löslich ist und aus der Lösung in Petroleumäther in schönen messbaren, triklinen Krystallen erhalten werden kann, entspricht der Formel $C_5H_8O_3$ und stellt die Aethoxyakrylsäure dar: $CH_2=COC_2H_5-COOH$. Die Bildung derselben verläuft in zwei Phasen. In der ersten entsteht aus der α-Dibrompropionsäure unter Austritt von Bromwasserstoff α-Bromakrylsäure, welche dann sofort durch ein zweites, nun wie Alkoholat wirkendes Molekül des Agens äthoxylirt wird, im Sinne der Gleichungen:

I. $CH_3-CBr_2-COOKa + KaOH = KaBr + H_2O + CH_2=CBr-COOKa$;

II. $CH_2=CBr-COOKa + C_2H_5OKa = KaBr + CH_2=COC_2H_5-COOKa$.

Die gleiche Aethoxysäure hat nun Hr. Georg Holst aus der von mir zuerst näher untersuchten, aus dem entsprechenden Substitute des Propionitrils durch Behandlung mit einem Gemische aus Schwefelsäure und Wasser entstehenden α-Dichlorpropionsäure vom Siedepunkt 185—190° [1]), durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhalten [2]).

14.3 g α-Dichlorpropionsäure (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 22.4 g Kali (4 Mol.) in 60 g 95procentigen Alkohols 3 Stunden in geschlossener Röhre im Wasserbade erhitzt. Es schieden sich 14 g Chlorkalium ab, gegenüber 15 g, d. i. etwa die theoretische Menge.

Bei einem zweiten, unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche ergaben sich aus 30 g Säure und 50 g Aetzkali 30 g Chlorkalium, gegenüber 30.6 g, d. i. die bei Abspaltung von einem Atom Chlor aus der Dichlorpropionsäure nach der Theorie entstehende Menge des Salzes.

Die bei beiden Versuchen erhaltene, vom Chlorkalium abgegangene alkoholische Flüssigkeit wurde nun nach dem Vorgange von W. Merz verarbeitet und so schliesslich ein krystallisirtes Product in nicht bedeutender Menge erhalten, welches nach mehrfachem Umkrystallisiren

[1]) Diese Berichte IX, 1877.

[2]) Die nächste Veranlassung zu den betreffenden Versuchen ergab sich daraus, dass in ganz analoger Weise die α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure (aus α-Dichlorpropionsäure mittelst molecularen Silbers, diese Berichte X, 1503 und XVIII, 825 und 853) in die schon früher von Friedrich (Ann. Chem. Pharm. 219, 322) erhaltene α-Methyl-β-äthoxycrotonsäure verwandelt wird. Näheres hierüber wird in Kurzem eine besondere Abhandlung im Journ. für prakt. Chem. bringen.

aus heissem Benzin glatt bei 110° schmelzende weisse Krystalle bildete, die die Zusammensetzung der Aethoxyakrylsäure zeigten.

0.2135 g der Säure gaben 0.4042 g Kohlensäure und 0.1357 g Wasser.

	Berechnet für $C_5H_8O_3$		Gefunden
C_5	60	51.72	51.58 pCt.
H_8	8	6.90	7.06 »
O_3	48	41.38	— »
	116	100.00	

Zu dem die Frage behandelnden Theile der oben erwähnten Dissertation, welche Bromakrylsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Dibrompropionsäure wie auch auf das entsprechende α-β-Substitut entsteht, möge mir schliesslich noch die Bemerkung gestattet sein, dass ich diese Frage durch meine in Gemeinschaft mit H. Beckurts ausgeführten Arbeiten für die entsprechenden Chlorsubstitute bereits im Jahre 1885 völlig klar gestellt und auch in der bezüglichen Abhandlung [1]) im Lichte der ermittelten Thatsachen die in der Literatur verzeichneten Angaben über Monobromakrylsäuren kritisch besprochen habe. Aus dem Umstande, dass auf dieses Alles in jener Dissertation nicht Bezug genommen wird, darf ich wohl schliessen, dass dasselbe dem Verfasser derselben entgangen ist.

---

171. E. Dürkopf und H. Göttsch: Ueber Pyridinderivate aus Propionaldehyd und Propionaldehydammoniak.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem wir unsere Untersuchung über Pyridinderivate aus Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd zu Ende geführt haben, erlauben wir uns, der Gesellschaft im Anschluss an die in Heft 5 pag. 685 veröffentlichte Abhandlung folgende Mittheilungen zu machen:

Das sog. Waage'sche Parvolin musste auf Grund seines Oxydationsproductes, Carbodinicotinsäure, als ein Dimethyläthylpyridin aufgefasst werden, dessen Alkylgruppen in $\alpha,\beta\ \beta'$-Stellung stehen. Da sich das gegenseitige Stellungsverhältniss der Alkylgruppen nur aus dem der Methylgruppen zu einander bestimmen lässt, so blieb uns

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 239. Zur Kenntniss der Monohalogensubstitute der Akrylsäure.

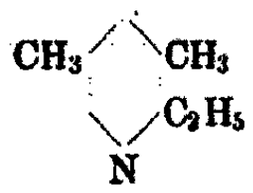
nichts anderes übrig, als die schon früher beschriebene Dimethylpyridincarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in ein Lutidin überzuführen und die aus dieser Base durch Oxydation erhaltene Säure mit einer der in Betracht kommenden Pyridindicarbonsäuren ($\alpha\beta$, $\alpha\beta'$, $\beta\beta'$) zu identificiren.

Zu dem Zweck wurde die Dimethylpyridincarbonsäure mit dem 3—4 fachen Gewicht an gelöschtem Kalk gemischt und in kurzen Verbrennungsröhren der trockenen Destillation im feuchten Stickstoffstrom unterworfen. Die weitere Untersuchung (siehe die folgende Abhandlung) der so erhaltenen Base lehrte, dass ein $\beta\beta'$-Dimethylpyridin vorlag.

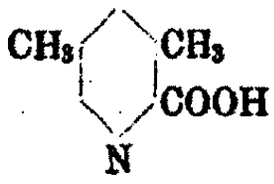
Da in diesem Parvolin die Alkylgruppen die $\alpha\beta\beta'$-Stellung einnehmen müssen, sonst könnte eben bei der Oxydation keine Carbodinicotinsäure entstehen, die Methylgruppen aber, wie nachgewiesen, in $\beta\beta'$-Stellung stehen, so bleibt für die Aethylgruppe nur die α-Stellung übrig.

Dem Parvolin bezw. den entsprechenden Carbonsäuren kommen daher folgende Constitutionsformeln zu.

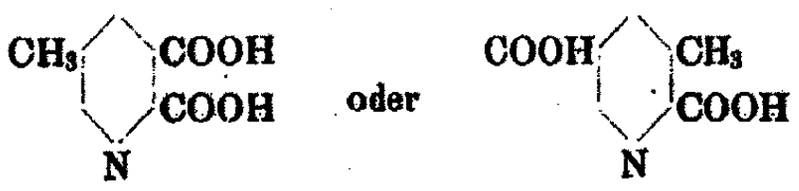
Dem Parvolin:



Der Dimethylpyridincarbonsäure:



Der Methylpyridindicarbonsäure:



Diese Säure spaltet beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf 225° Kohlensäure ab und geht in β-Methylnicotinsäure über.

0.1238 g Substanz gab 0.2798 g Kohlensäure und 0.0609 g Wasser.

Ber. für $C_5H_3(CH_3)NCO_2H$		Gefunden
C	61.32	61.55 pCt.
H	5.11	5.47 »

Die β-Methylnicotinsäure bildet eine bei 214—216° schmelzende, schneeweisse Masse, welche in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt.

Durch Oxydation des bei 216—217° siedenden Parvolins erhielten wir, wie schon mitgetheilt, eine Säure, deren Analysen annähernd auf eine Dimethylpyridindicarbonsäure stimmten. Um jedoch genauere Daten zu erhalten, führten wir die Oxydation von neuem aus. Das Kalisalz der Säure wurde in das schwerlösliche Silbersalz (voluminöser, gelblicher Niederschlag) verwandelt, welches nach öfterem Decantiren durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Beim Eindampfen des Filtrats schied sich die Säure in gelblichen, schwerlöslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 258° ab.

Die Analyse stimmte auf eine Dimethylpyridindicarbonsäure.

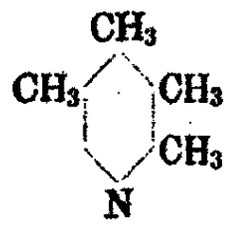
0.1585 g Substanz lieferten 0.3224 g Kohlensäure und 0.0660 g Wasser.

Ber. für $C_5H(CH_3)_2N(CO_2H)_2$		Gefunden
C	55.38	55.47 pCt.
H	4.61	4.63 »

Die Säure stimmt in ihren Eigenschaften mit der von J. Weber[1]) beschriebenen $\alpha\gamma$-Dimethyldinicotinsäure, welche ebenfalls in gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 254—255° schmilzt, überein. Beide zeigen folgende Reactionen: Eisensulfat bewirkt keine Färbung; das Kupfersalz fällt schon in der Kälte, aber nur in concentrirten Lösungen; Quecksilberoxydulnitrat bewirkt eine krystallinische Fällung.

Eine Abweichung findet nur insofern statt, als die Weber'sche Säure 2 Moleküle Krystallwasser enthält, während unsre Säure wasserfrei erhalten wurde. Es ist aber denkbar, dass nach wechselnden Umständen eine Säure mit oder ohne Krystallwasser erhalten werden kann.

Wenn man also an der Identität beider Säuren festhält, so würde das Parvolin vom Siedepunkt 216—217° als ein Tetramethylpyridin aufzufassen sein, dem folgende Konstitutionsformel zukommt:



[1]) Ann. Chem. Pharm. 241, 20.

172. E. Dürkopf und H. Göttsch: Ueber ein neues Lutidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die aus der Dimethylpyridincarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure gewonnene Base (vergl. die vorhergehende Abhandlung) siedet nach dem Trocknen über Kali bei 169—170°. Die Elementaranalysen und eine Stickstoffbestimmung stimmten auf die Formel eines Lutidins.

I. 0.1301 g Substanz gaben 0.3734 g Kohlensäure und 0.1030 g Wasser.
II. 0.1410 g Substanz lieferten 0.4049 g Kohlensäure und 0.1092 g Wasser.
III. 0.1533 g Substanz ergaben bei 13.5° und 761.8 mm Barometerstand ein Stickstoffvolumen von 17.2 ccm.

	Ber. für C_7H_9N	Gefunden I.	II.	III.	
C	78.50	78.28	78.32	—	pCt.
H	8.41	8.79	8.60	—	»
N	13.09	—	—	13.30	»

Das Lutidin bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche einen milden, angenehmen, für die β-Verbindungen charakteristischen Geruch besitzt. In Wasser ist sie mässig löslich, und zwar in kaltem leichter als in warmem. Das specifische Gewicht der Base beträgt bei 0° 0.9614 bezogen auf Wasser von + 4°.

Das Platindoppelsalz bildet dunkelrothe Nadeln und Blätter, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 255—256° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0.2138 g Substanz gaben 0.2124 g Kohlensäure und 0.0680 g Wasser.
II. 0.1794 g Substanz hinterliessen 0.0556 g Platin.

	Ber. für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.	
C	26.97	27.09	—	pCt.
H	3.21	3.53	—	»
Pt	31.14	—	30.99	»

Das Golddoppelsalz ist in Wasser schwer löslich. Es krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 149°.

I. 0.2340 g Substanz gaben 0.1602 g Kohlensäure und 0.0545 g Wasser.
II. 0.1728 g Substanz hinterliessen 0.0757 g Gold.

	Ber. für $C_7H_9NHCl, AuCl_3$	Gefunden I.	II.	
C	18.81	18.67	—	pCt.
H	2.24	2.58	—	»
Au	43.99	—	43.81	»

Das Queckeilberdoppelsalz stellt prachtvolle, lange Nadeln dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 170° schmelzen.

Dieses Lutidin entsteht in geringer Menge auch bei der Einwirkung von Propionaldehydammoniak auf Propionaldehyd. Aus der Fraction 170—180° gelang es nämlich, mit Hülfe des Queckeilbersalzes eine Base zu isoliren, die, wie die Uebereinstimmung der Siedepunkte, der specifischen Gewichte und der Schmelzpunkte der Gold- und Platinsalze bewiesen, mit dem eben beschriebenen Lutidin identisch ist.

Oxydation des Lutidins.

Behufs Feststellung der Constitution dieses Lutidins musste dasselbe der Oxydation unterworfen werden. Dieselbe wurde in 2 pCt. Lösung in der Kälte ausgeführt und die entstandene Säure durch das Silbersalz abgeschieden. Nach gehörigem Auswaschen wurde dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Einengen und Erkalten des Filtrats scheidet sich die Säure in kleinen Krystallen aus, die in Wasser sehr schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

Die Analyse stimmte auf eine Pyridindicarbonsäure.

0.1411 g Substanz gaben 0.2588 g Kohlensäure und 0.0435 g Wasser.

Ber. für $C_5H_3N(CO_2H)_2$		Gefunden
C	50.30	50.04 pCt.
H	3.00	3.42 »

Durch Eisenvitriol wird die wässrige Lösung der Säure nicht gefärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 314—315° (uncorrigirt). Durch diesen hohen Schmelzpunkt und ihren äusseren Habitus erwies sich die Säure als Dinicotinsäure. Reine Carbodinicotinsäure (die bekanntlich den Schmelzpunkt der Dinicotinsäure zeigt) hatte unter gleichen Bedingungen denselben Schmelzpunkt. Dem hier beschriebenen Lutidin kommt mithin, als einem $\beta\beta^1$-Dimethylpyridin, folgende Constitutionsformel zu:

173. Arthur Messinger Comey: Ueber Aethandichinolylin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In letzterer Zeit bin ich mit Versuchen beschäftigt, der bekannten Skraup'schen Reaction eine noch ausgedehntere Anwendung zu geben, und möchte ich heute meine bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen.

Die ersten Versuche führte ich mit Paradiamidodibenzyl aus. Diesen Körper bereitete ich aus Dibenzyl durch Ueberführung in *p*-Dinitrodibenzyl und nachherige Reduction des letzteren mittelst Zinn und Salzsäure nach Leffert[1]). Was nun die Darstellung des Dibenzyls betrifft, so habe ich es vortheilhafter gefunden, das Verfahren von Fittig und Stelling[2]) etwas zu verändern. Nach demselben soll man das mit 2—3 Volumen Toluol verdünnte Benzylchlorid mit Natrium zusammen erhitzen. Trotz aller möglichen Vorsicht erhielt ich hierbei nur unbefriedigende Ausbeuten, hatte aber ganz guten Erfolg, als ich 50 g Benzylchlorid mit 12 g grob geschnittenen Natriums ohne Zusatz von Toluol unmittelbar über freier Flamme 3—4 Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzte und darauf das gebildete Dibenzyl alsbald vom Natrium und zurückbleibenden Zersetzungsproducten abdestillirte. Nach dem Erkalten scheidet sich das Dibenzyl in sehr schönen, grossen, wasserhellen Krystallen aus, die fast ganz rein und für die meisten Zwecke ohne weitere Reinigung zu gebrauchen sind.

Aethandichinolylin.

Um diesen Körper darzustellen, verfuhr ich wie folgt:

3.5 g Paradiamidodibenzyl wurden mit 2.4 g Nitrophenol, 10 g Schwefelsäure und 12 g Glycerin am aufsteigenden Kühler langsam erhitzt. Sobald die Masse gleichmässig dünnflüssig geworden und der Beginn der Reaction bemerkbar wird, muss man die Flamme gleich wegnehmen, da sonst die Reaction so heftig wird, dass viel Nitrophenol verloren gehen kann und eine erheblichere Zersetzung unter starker Acroleïnabgabe stattfindet. Bei einiger Vorsicht verläuft der Prozess ganz glatt und unter erneutem Erwärmen, zuletzt ohne Entfernung der Heizquelle wird er in ungefähr einer Stunde beendet.

Nach dem Erkalten der Mischung gesteht der ganze Inhalt des Kolbens zu einer dunkelbraun gefärbten Krystallmasse. Diese wird zunächst mit viel heissem Wasser versetzt und das überschüssige Nitrophenol durch Behandeln mit Wasserdampf entfernt und darauf Natron-

[1]) Diese Berichte IX, 15.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 187, 258.

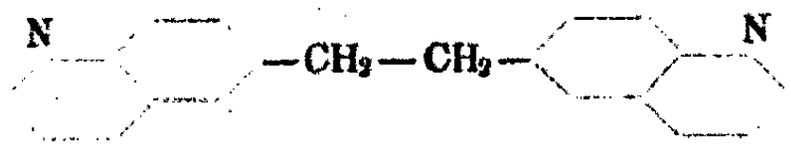
langs zugesetzt. Es scheidet sich jetzt eine braune, theerartige Masse ab, welche die gesuchte Base enthält und bald fest wird. Diese wurde gepulvert und mit kochendem Benzol oder noch besser Toluol ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Toluols wird die Base als eine schwach braun gefärbte Krystallmasse erhalten, die nach der für die Reinigung des Dichinolylins benutzten Methode von Ostermayer und Henrichsen[1]) sich sehr bequem reinigen lässt. Zu diesem Zweck wird dieselbe in wenig Wasser und Schwefelsäure gelöst, filtrirt und das Filtrat mit dem ungefähr doppelten Volumen Alkohol versetzt, wodurch fast alles Aethandichinolylin als neutrales schwefelsaures Salz gefällt wird, das sich leicht noch weiter reinigen lässt, indem man es zwei- oder dreimal mit Thierkohle in wässriger, schwach saurer Lösung kocht. Durch Behandeln der jetzt farblosen Lösung mit Natronlauge erhielt man die freie Base als einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich nach nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Toluol vollkommen rein zeigte.

Die Base krystallisirt in schönen, farblosen, hexagonalen Platten, die bei 124° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer in Aether, Alkohol oder kaltem Benzol resp. Toluol, viel leichter aber in siedendem Benzol resp. Toluol, woraus sie sich sehr schön beim Erkalten abscheidet.

Die Analyse der aus siedendem Toluol umkrystallisirten Base ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$	Gefunden
C	84.50	84.55 pCt.
H	5.63	5.81 »
N	9.87	9.96 »

Sie ist daher das erwartete Aethandichinolylin und da die beiden Amidogruppen des Diamidodibenzyls in der Parastelle liegen, so muss die neue Base das *p*-Aethandichinolylin der folgenden Constitution sein:



Es hat natürlich eine ganz andere Zusammensetzung als das isomere, von Bulach[2]) dargestellte, bei 106.5° schmelzende Aethandichinolin.

Ich habe auch die folgenden Salze der neuen Base dargestellt.

Das salzsaure Salz. Das aus der Base und überschüssiger verdünnter Salzsäure dargestellte Salz krystallisirt beim Eindampfen in schönen seidenartigen Nadeln, die in Wasser sehr löslich sind. Es

[1]) Diese Berichte XVII, 2444.
[2]) Diese Berichte XX, 289.

verliert, an der Luft getrocknet, alles Krystallwasser über Schwefelsäure, doch dauert es sehr lange Zeit, ohne dass merklicher Verlust an Salzsäure eintritt, trotzdem es sich dadurch ein wenig braun färbt.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2, 2HCl . 4H_2O$	Gefunden
H_2O 16.78	16.74 pCt.

Das auf diese Weise getrocknete Salz ergab folgende analytische Belege:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2 . 2HCl$	Gefunden
Cl 19.89	19.82 pCt.

Es ist daher das zweifach saure Salz, das sich sogar aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt und dabei eine grössere Beständigkeit zeigt als das entsprechende Dichinolylinsalz. Die folgende Analyse war mit einem solchen Präparat gemacht, das nur an der Luft getrocknet war.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2 2HCl, 4H_2O$	Gefunden
Cl 16.55	16.36 pCt.

Das einfach saure Salz habe ich nicht dargestellt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in derben Prismen, die sich ziemlich schwer in kaltem, aber viel leichter in heissem Wasser lösen. Es ist fast unlöslich in Alkohol.

Das Platinsalz ist unlöslich in kaltem Wasser und bildet einen mikrokrystallinischen Niederschlag, wenn man wässerige Lösungen von salzsaurem Aethandichinolylin und Platinchlorid zusammenbringt.

An der Luft getrocknet hat es die Formel $C_{20}H_{16}N_2 . 2HCl, PtCl_4$.

Berechnet	Gefunden
Pt 28.32	28.36 pCt.

Das Goldsalz ist ebenfalls fast unlöslich in Wasser und bildet einen hellgelben Niederschlag, der sich, an der Luft getrocknet, auch wasserfrei zeigt. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2 . 2HCl, 2AuCl_3$	Gefunden
Au 40.86	40.37 pCt.

Ich beabsichtige mit der neuen Base weiter zu arbeiten, um die Oxydationsproducte u. s. w. zu studiren und hoffe bald weitere Nachrichten hierüber geben zu können. Ich hoffe auch die Skraup'sche Reaction weiter auszudehnen, und besonders möchte ich über das Verhalten derselben zu aromatischen Triamido- resp. Tetramido-Verbindungen Versuche machen.

Chemical Laboratory Tufts College, Mass., U. S. A.

174. Alfred Ekbom: Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 1—8-Nitronaphtalinsulfonsäureamid.

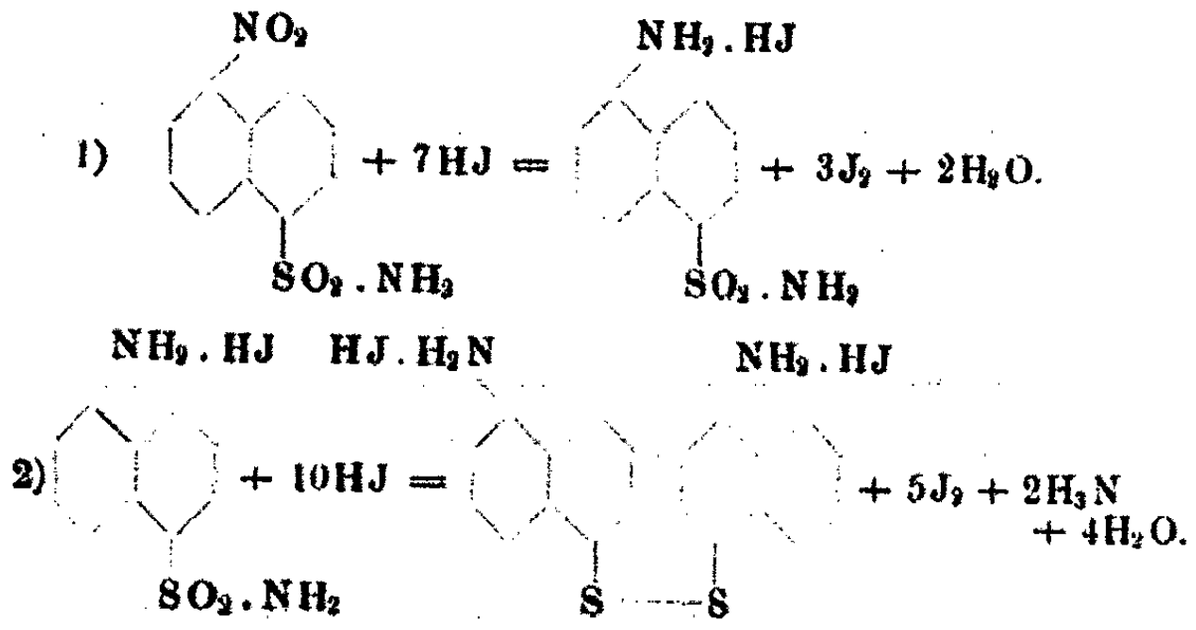
(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Augenblicklich kennt man die Constitution von 6 der 14 theoretisch möglichen Nitronaphtalinsulfonsäuren. Prof. Cleve, der sie dargestellt und beschrieben, hat auch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 1—3[1])-(ϑ-), 1—7[2])-(γ-) und 1—4[3])-Nitronaphtalinsulfonsäureamid untersucht und dabei gefunden, dass die Jodwasserstoffsäure die Nitrogruppe reducirt, wodurch Amidonaphtalinsulfonsäureamide erhalten werden.

Ueber die Einwirkung der erwähnten Säure auf 1—8-(peri-), 1—6-(β-) und 1—5-(α-)Nitronaphtalinsulfonsäureamid ist noch nichts bekannt, weshalb ich auf Anregung des Herrn Prof. Cleve folgende Untersuchung mit der α-Säure vorgenommen habe.

Ehe ich auf eine nähere Erwähnung der Verbindungen, welche mir zu isoliren gelungen ist, eingehe, will ich eine schematische Darstellung der Reactionen geben.

Wird Nitronaphtalinsulfonsäureamid mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entstehen je nach den Umständen theils Amidonaphtalinsulfonsäureamid und ein wenig Diamidodinaphtyldisulfid, theils die letzte Verbindung allein. Die Reactionen finden nach folgendem Schema statt:



Die Ausbeute, in Hinsicht auf das Nitronaphtalinsulfonsäureamid, beläuft sich im ersteren Falle auf etwa 54 pCt. Amidosulfonsäure-

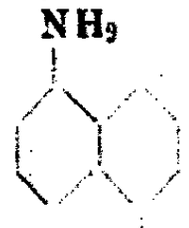
---

[1]) Diese Berichte XXI, 3264.
[2]) Diese Berichte XXI, 3271.
[3]) Diese Berichte XXIII, 958.

amid und 9 pCt. Diamidodinaphtyldisulfid; im zweiten Falle beträgt dieselbe 43 pCt. der theoretischen.

Ich gehe nunmehr auf die specielle Untersuchung über.

1—5-Amidonaphtalinsulfonsäureamid,



$SO_2 . NH_2$

5 g Nitrosulfonsäureamid wurden mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.5) im Ueberschuss und rothem Phosphor 6 Stunden über Asbestbad zu gelindem Kochen erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Product aus, das Jodhydrat des Amidonaphtalinsulfonsäureamides. Dies löste sich leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung wurde mit schwefliger Säure — um das Jod zu reduciren — und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction behandelt. Dabei wurde bald ein amorphes, bald ein in Nadeln krystallisirendes Product, das Amidonaphtalinsulfonsäureamid, erhalten, welches mit Alkohol gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt wurde.

Das Amid ist in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, löst sich leichter in warmem und krystallisirt beim Abkühlen der alkoholischen Lösung in glänzenden, farblosen Täfelchen, welche bei 259—260° C. zu einem braungefärbten Oel schmelzen.

Das Amid ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Benzol und wird von Eisessig leicht gelöst.

Beim Erhitzen auf 110° C. verliert das Amidonaphtalinsulfonsäureamid nichts an Gewicht.

Eine Analyse von bei 110° getrocknetem Amidosulfonsäureamid gab:

	Berechnet für $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_2 . NH_2 \end{matrix}$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	54.1	53.6	54.2	—	—	pCt.
H	4.5	5.2	5.2	—	—	»
N	12.5	—	—	12.9	—	»
S	14.4	—	—	—	14.2	»
O	14.5	—	—	—	—	»

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2 . HCl \\ SO_2 . NH_2 \end{matrix}$.

Wird die alkoholische Lösung des Amidonaphtalinsulfonsäureamides mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so fällt bei der Concen-

trirung das Chlorhydrat bald in farblosen, glänzenden Schuppen, bald in sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Das Salz, über Schwefelsäure getrocknet, gab bei der Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_6 <^{NH_2 . HCl}_{SO_2 . NH_2}$	Gefunden
HCl	14.1	13.9 pCt.

Das Jodhydrat ist, wie ich oben erwähnt habe, das erste Reductionsproduct. Das Salz krystallisirt in Nadeln und ist in Alkohol löslich.

Das Sulfat, $\left[C_{10}H_6 <^{NH_2}_{SO_2 . NH_2}\right] . H_2SO_4$.

Die Darstellung des Sulfates ist analog derjenigen des Chlorhydrates. Das Salz krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser löslich sind.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $\left(C_{10}H_6 <^{NH_2}_{SO_2 . NH_2}\right) . H_2SO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2SO_4	18.1	17.7	17.8 pCt.

Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid,

$$C_{10}H_6 <^{NH . CO . CH_3}_{SO_2 . NH_2}$$

Beim gelinden Erhitzen des Amidonaphtalinsulfonsäureamides mit der berechneten Menge Acetanhydrid entsteht das Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid. Die Verbindung ist in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich; sie schmilzt bei 231—232° C.

Das Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid verliert beim Erhitzen auf 100° nichts an Gewicht. Eine Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz gab:

	Berechnet für $C_{10}H_6 <^{NH . CO . CH_3}_{SO_2 . NH_2}$	Gefunden
N	10.6	11.2 pCt.

Diacetamidonaphtalinsulfonsäureamid,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N <^{CO . CH_3}_{CO . CH_3} \\ SO_2 . NH_2 \end{cases}$$

Versetzt man das Amidonaphtalinsulfonsäureamid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und kocht die Mischung während einer halben Stunde, so wird das Amid gelöst. Danach wurde Wasser zugesetzt. Aus dem sich ausscheidenden weissen Oel wurde, als das

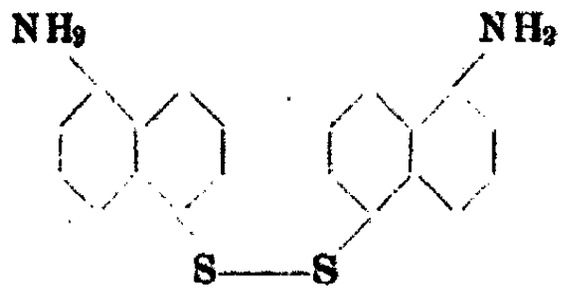
Acetanhydrid in Essigsäure übergeführt worden war, das Diacetamidonaphtalinsulfonsäureamid in farblosen Nadeln erhalten. Es wurde aus Alkohol umkrystallisirt — das Derivat ist in diesem Lösungsmittel schwerlöslich — und fiel beim Abkühlen in dünnen, schönen Schuppen aus, welche bei 200° C. schmolzen.

Das Diacetylamidonaphtalinsulfonsäureamid verliert nichts an Gewicht bei 105°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N(COCH_3)_2 \\ SO_2 . NH_2 \end{matrix}$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	54.9	55.3	—	—	—	—	pCt.
H	4.6	5.5	—	—	—	—	»
N	9.2	—	9.7	9.7	9.7	—	»
S	10.4	—	—	—	—	10.7	»

1-5-Diamidodinaphtyldisulfid,



In dem Filtrate des Amidonaphtalinsulfonsäureamides entstand nach Verlauf einiger Zeit ein weisser, krystallisirender Niederschlag. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Dabei fielen beim Abkühlen dünne, glänzende, beinahe farblose, luftbeständige Schuppen, die bei 193° C. zu einem braungefärbten Oel schmolzen, aus.

Diese Schuppen sind in kaltem Alkohol schwer löslich, lösen sich ziemlich leicht in warmem und in Eisessig sehr leicht; dagegen sind sie in Wasser unlöslich. — Die Krystalle zeigten, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, keinen Farbenwechsel.

Eine Elementaranalyse der bei 123° C. getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

C	69.4 pCt.
H	5.2 »

Ich habe das 1-5-Dinitrodinaphtyldisulfid [1]) auf dieselbe Weise, wie beim 1-5-Amidonaphtalinsulfonsäureamid erwähnt, reducirt. Auf diese Weise erhielt ich eine in gelben Nädelchen krystallisirende

[1]) Diese Berichte XX, 1584 und XXI, 1099.

Verbindung, welche sich leicht in Alkohol auflöste. Die alkoholische Lösung wurde mit schwefliger Säure und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, wodurch ein weisser, krystallinischer Niederschlag entstand. Er wurde mit alkoholischem Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirten glänzende Schuppen mit dem Schmelzpunkt 192° C.

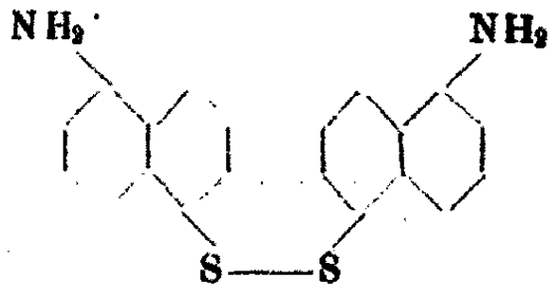
Diese Verbindung musste theils der Darstellungsart zufolge, theils ihren Eigenschaften nach — diese sind dem oben erwähnten (193° C.) gleich — 1-5-Diamidodinaphtyldisulfid sein.

Das Disulfid ist sehr schwer verbrennlich; es verliert nichts an Gewicht bei 110° C.

Die Analyse des bei 110° C. getrockneten Materials gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH_2)S.S(NH_2).C_{10}H_6$	Gefunden I.	II.	III.	VI.	
C	69.0	68.5	68.9	—	—	pCt.
H	4.6	5.1	5.7	—	—	»
N	8.0	—	—	7.9	—	»
S	18.4	—	—	—	18.9	»

Hieraus folgt: Das bei der Reduction des Nitronaphtalinsulfonsäureamides erhaltene Product ist identisch mit demjenigen, welches bei der Reduction des Dinitrodinaphtyldisulfides erhalten wird, und hat folglich die Constitution:



Wird Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) angewandt, so wird nach dreistündigem Erhitzen über Asbestbad bei der Reduction des Nitronaphtalinsulfonsäureamides nur das Diamidodinaphtyldisulfid erhalten.

Das Chlorhydrat, $[C_{10}H_6(NH_2).S.S(NH_2)C_{10}H_6]\,2HCl$.

Das Chlorhydrat erhielt ich bei der Behandlung des Diamidodinaphtyldisulfides mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure. Das Salz krystallisirt in mikroskopischen, farblosen Nadeln und wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Berechnet für $[C_{10}H_6(NH_2)S.S(NH_2)C_{10}H_6].2HCl$	Gefunden
HCl	17.3	16.6 pCt.

Das Jodhydrat und das Sulfat krystallisiren in Nadeln.

Diacetdiamidodinaphtyldisulfid,
$C_{10}H_6(NH.COCH_3)S.S(NH.CO.CH_3).C_{10}H_6$.

Schon bei gelindem Erwärmen des Amidodinaphtyldisulfides mit Acetanhydrid findet Umsetzung statt. Nachdem überschüssiges Acetanhydrid in Essigsäure übergeführt worden war, wurde das Reactionsproduct aus Eisessig umkrystallisirt. Dabei fielen schöne, farblose Schuppen, die bei 274° C. unter Verkohlung schmolzen, aus.

Das Diacetdiamidodinaphtyldisulfid ist schwer löslich in Alkohol und in Wasser.

Das Diacetdiamidodinaphtyldisulfid nimmt nichts an Gewicht bei 110° C. ab.

Eine Stickstoffbestimmung der bei 110° C. getrockneten Substanz gab:

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH.COCH_3)S.S(NH.COCH_3)C_{10}H_6$	Gefunden
N	6.5	6.9 pCt.

Dipropionyldiamidodinaphtyldisulfid,
$C_{10}H_6(NH.CO.C_2H_5)S—S(NH.CO.C_2H_5)C_{10}H_6$.

Das Propionsäureanhydrid löst beim Kochen das Diamidodinaphtyldisulfid. Aus dem Anhydride krystallisirt das Propionylderivat in Schuppen. Diese wurden aus Eisessig umkrystallisirt; aus der essigsauren Lösung fielen schöne, dem Diacetdiamidodinaphtyldisulfid ähnliche Schuppen aus. Schmelzpunkt 242° C.

Im Wasser ist das Propionylderivat unlöslich.

Es verliert nichts an Gewicht bei 105° C. Die bei 105° C. getrocknete, schwer verbrennliche Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH.CO.C_2H_5)S—S(NH.CO.C_2H_5)C_{10}H_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	6.1	6.3	— pCt.
S	13.9	—	14.3 »

Das Amidonaphtalinsulfonsäureamid, sowie das Diamidodinaphtyldisulfid sollten bei starker Reduction Amidothionaphtol geben. Ich habe das Amidonaphtalinsulfonsäureamid durch Erhitzen in geschlossenen Röhren mit berechneten Mengen von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.5) und rothem Phosphor 2—3 Stunden auf 140° C. erhitzt. Dabei erhielt ich eine in Tafeln krystallisirende Substanz — sicher das Jodhydrat des Amidothionaphtols —. Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol. Wird die alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, welcher sich eilig oxydirt und einen mercaptanartigen Geruch hat. Von concentrirter

Schwefelsäure wurde die alkoholische Lösung intensiv roth gefärbt. Dies alles deutet darauf, dass eine SH-Gruppe in dieser Verbindung vorhanden ist.

Wird die alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so entsteht ein amorpher Niederschlag.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, im April 1890.

---

175. Eug. Bamberger und F. Lengfeld: Zur Charakteristik des Hydrirungsprocesses.

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

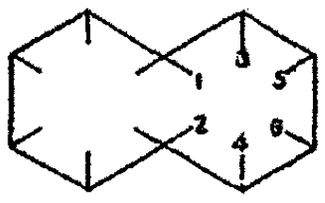
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung[1]) ist folgender Satz ausgesprochen und bewiesen worden:

Wenn dem Naphtalin[2]) [oder denjenigen Derivaten, welche durch Substitution seiner Wasserstoffatome mittelst einwerthiger Radicale aus ihm hervorgehen] vier additionelle Wasserstoffatome in asymmetrischer Weise zugeführt werden, so übernimmt es die Functionen eines Benzolsystems mit aliphatischen Seitenketten[3]). Das hydrirte System wird zum Träger der aliphatischen, das nichthydrirte System zum Träger der Benzolfunctionen.

Diese Thatsache lässt sich durch verschiedene Hypothesen erklären. In jener Abhandlung ist folgende bevorzugt:

Das Naphtalin besteht aus zwei — symmetrischen[4]) — hexacentrischen Systemen,



deren Valenzen in jenem eigenthümlichen Zustand potentieller Bin-

---

[1]) Bamberger, Ann. Chem. Pharm. **257**, 1—55.

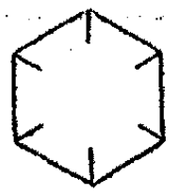
[2]) Dieser Satz gilt nicht nur für Naphtalin, sondern auch für andere mehrkernige, sechsgliedrige Ringsysteme — wie aus der citirten Annalenarbeit hervorgeht.

[3]) Diese Ausdrücke sind zwar nicht ganz präcis gewählt, haben aber den Vorzug der Kürze und sind nicht misszuverstehen.

[4]) loc. cit. p. 40—43.

dung sind, welcher von Armstrong[1]) und v. Baeyer[2]) im Benzol angenommen worden ist.

Jedes dieser Systeme ist verschieden von dem rings geschlossenen des Benzols,



und besitzt daher andere — wenn auch ähnliche — Eigenschaften wie dieses.

Der potentielle oder »centrische« Zustand der Valenz ist an die Existenz des hexacentrischen Systems geknüpft. Wird der Gleichgewichtszustand des letzteren in Folge von Additionen erschüttert, so verwandeln sich die bei dieser Gleichgewichtsstörung nicht direct betheiligten potentiellen Valenzen des nämlichen Systems in actuelle, da sie nicht mehr in der Sechszahl fortbestehen können.

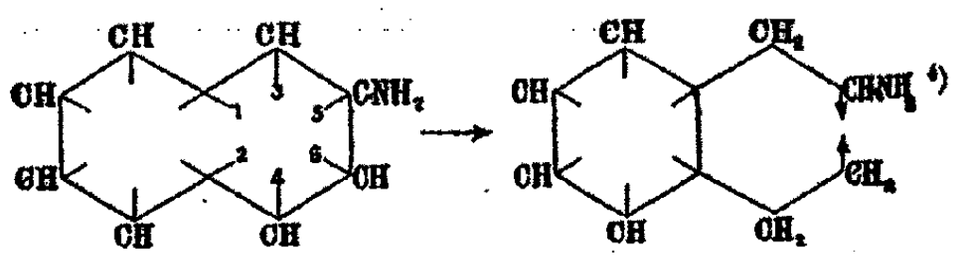
Findet beispielsweise an den Punkten 3, 4, 5, 6 des Naphtalins (s. Figur auf voriger Seite) Addition statt, so erfolgt actuelle Bindung des übrig bleibenden Valenzpaares 1, 2 und damit Schluss des benachbarten (unten in I links, in II rechts geschriebenen) Complexes zum Benzolring.

Der Gruppe 3, 4, 5, 6 verleihen die hinzutretenden Addenden aliphatischen Charakter.

Das Benzolsystem ist — das ist eine wiederholt nachgewiesene Thatsache — unter den üblichen Bedingungen nicht hydrirbar. Die Addition erreicht daher mit der Atomzahl 4 ihr Ende.

Die Hydrirung des β-Naphtylamins z. B., welche gleichzeitig in alicyclischem und aromatischem Sinne verläuft[3]), lässt sich unter Zugrundelegung dieser Hypothesen auf folgende Weise darstellen:

I.



ac. β-T-H-Naphtylamin.

---

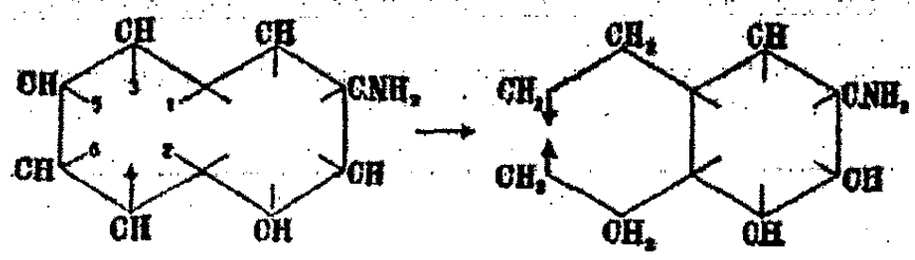
[1]) Journ. of the chem. soc. **51** (1887), 264.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 128.

[3]) Bamberger und Kitschelt, diese Berichte XXIII, 876.

[4]) Ueber den Ort der Pfeile, welche die Functionen einer offenen Kette symbolisiren, siehe Ann. Chem. Pharm. **257**, p. 17.

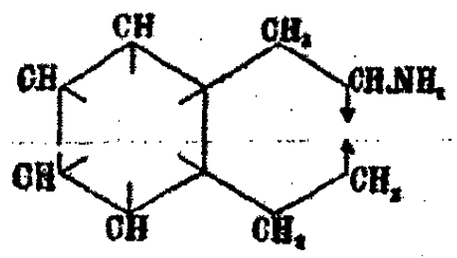
II.



ar. β-T-H-Naphtylamin.

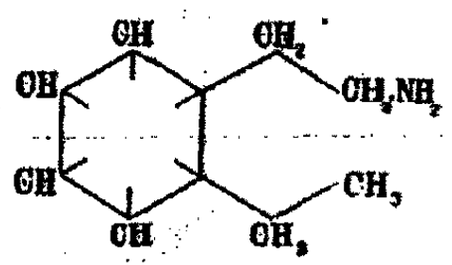
Die nächsten Verwandten dieser beiden Körper, des alicyclischen und aromatischen β-Tetrahydronaphtylamins, sind daher orthodisubstituirte Benzolderivate:

I.



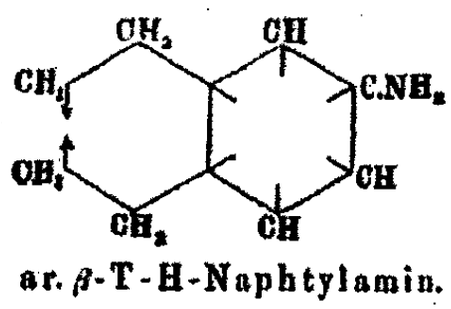
ac. β-T-H-Naphtylamin.

vergleichbar mit



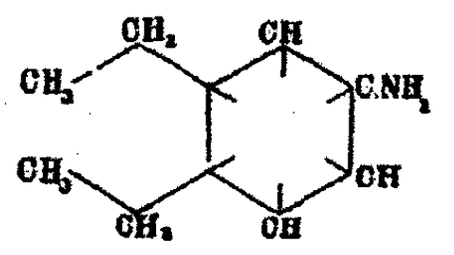
ω-Amido-o-Diäthylbenzol.

II.



ar. β-T-H-Naphtylamin.

vergleichbar mit



m-p-Diäthylanilin.

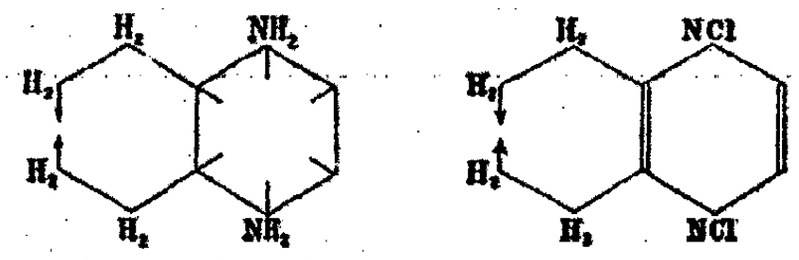
Man erkennt ohne Weiteres, dass die bei früherer Gelegenheit besprochenen Regeln der aromatischen und alicyclischen Hydrirung nur Specialfälle des oben ausgesprochenen allgemeinen Gesetzes sind. Die chemische Indifferenz der Kohlenwasserstoffgruppen, aus welchen sich in Monoderivaten des Naphtalins das nichtsubstituirte System aufbaut, verhindert, dass die Functionsänderungen, welche auch in letzterem stets — bei der alicyclischen wie bei der aromatischen Hydrirung — vor sich gehen, von dem Experimentirenden bemerkt werden können. Wählt man indess ein geeignetes Versuchsmaterial, so lässt sich mit aller Schärfe nachweisen, dass die Functionen beider Systeme bei jeder Tetrahydrirung gleichzeitig beeinflusst werden [1]).

Dass das wasserstoffaufnehmende dabei aliphatische Eigenschaften erhält, ist in der citirten Arbeit zur Genüge besprochen, so dass wir uns mit einem Hinweis auf diese begnügen dürfen.

---

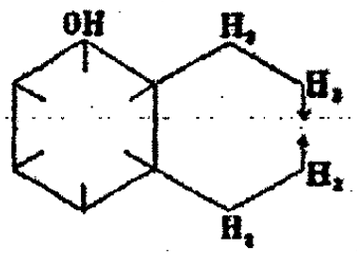
[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 5—39.

Dass dagegen das benachbarte System zugleich Benzolfunctionen übernimmt, ist dort[1]) nur an dem Beispiel des aromatischen 1, 4-Tetrahydronaphtylendiamins und seines Dichlordiimids[2])



genauer ausgeführt worden. Es erübrigt uns, den ausführlichen Nachweis auch für andere Derivate des asymmetrischen Tetrahydronaphtalins zu erbringen.

Ar. α-Tetrahydronaphtol,



Nietzki hat vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht[3]), dass die Naphtole sich in ihrem Verhalten gegen kalte concentrirte Schwefelsäure vom Phenol dadurch unterscheiden, dass sie durch dieselbe in alkylirte Schwefelsäuren verwandelt werden, welche beim Erwärmen mit Wasser in ihre Generatoren, Naphtol und Schwefelsäure, zerfallen.

Um das Verhalten des aromatisch hydrirten α-Naphtols in dieser Beziehung kennen zu lernen, verrieben wir 5 g desselben in einem Mörser mit 1 g Schwefelsäure. Die Masse färbte sich braun, verdickte sich aber selbst nach vierstündigem Stehen nicht breiartig. Man fügte Schneewasser hinzu und filtrirte. Dabei blieben 4.6 g unveränderten Hydronaphtols zurück.

Um den Theil desselben, welcher mechanisch in Lösung gegangen war, zu entfernen, wurde die Flüssigkeit ausgeäthert und so abermals 1 g — im Ganzen also 4.6 g — zurückgewonnen. Darauf wurde die saure Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten, um etwa gebildete Hydronaphtylschwefelsäure zu zersetzen, und nach dem Erkalten abermals mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe nahm indess jetzt nichts mehr auf.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass sich ar. α-Tetrahydronaphtol kalter concentrirter Schwefelsäure gegenüber nicht wie ein Naphtol, sondern wie Phenol verhält.

---

[1]) Loc. cit., 5—8.

[2]) Dass bereits (nichthydrirtes) Naphtochinondichlorimid und Benzochinondichlorimid sich in ihrer Constitution und daher auch in ihren Functionen sehr nahe stehen, ist in der Annalenarbeit nicht ausgeführt, ergiebt sich aber aus Betrachtungen analog denjenigen, welche unten beim vierfach hydrirten α-Naphtochinon auseinandergesetzt sind.

[3]) Diese Berichte XV, 305.

Einen wesentlichen Unterschied zwischen den Naphtolen und Phenol hat ferner Liebermann[1]) in der sehr viel grösseren Aetherificirungsfähigkeit der ersteren aufgefunden. Unter Umständen, unter welchen Phenol unverändert bleibt — bei siebenstündigem Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure auf 150° —, ätherificirt sich α-Naphtol zu 45, β-Naphtol sogar zu 60 pCt.

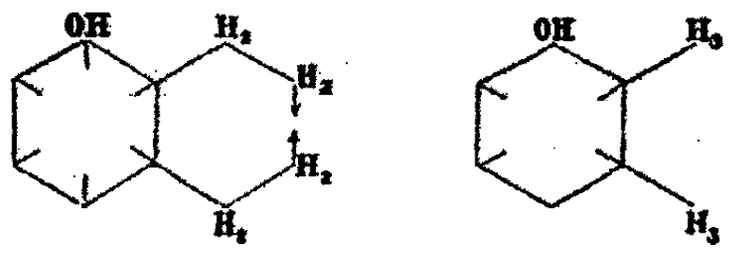
Wir erhitzten daraufhin eine Mischung von 2 g ar. α-Hydronaphtol, 2 g Salzsäure (39 pCt.) und 6 g absolutem Alkohol 7—8 Stunden auf 150° im geschlossenen Rohr. Die Masse war etwas dunkler als vorher und von geringen Harzmengen durchsetzt, im Uebrigen aber unverändert. Sie löste sich bis auf die Harzpartikelchen in Natronlauge auf, welche nach dem Ansäuern an Aether 1.8 g des ursprünglich verwendeten Hydronaphtols zurückgab.

Hydronaphtyläther war nicht gebildet worden.

Auch mässig verdünnte Schwefelsäure ist nach den Beobachtungen Graebe's[2]) ein Agens, welches verschiedenartig auf Naphtole und auf Phenol einwirkt. Während sie erstere bei einer Temperatur, deren Höhe von dem Wassergehalt der Schwefelsäure abhängig ist, in Naphtyläther umwandelt, entzieht sich das Phenol unter gleichen Umständen ihrer Einwirkung vollständig.

Wir fanden, dass sich aromatisch hydrirtes α-Naphtol auch hier wieder dem Phenol an die Seite stellt. Nachdem 2 g desselben mit 5 g einer Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht waren, war nichts Alkaliunlösliches gebildet. α-Naphtol, auf gleiche Weise behandelt, hatte bereits nach 35 Minuten eine ansehnliche Menge des Aethers erzeugt, welcher beim Eintragen des Reactionsproducts in Natronlauge zurückblieb.

Aus den in der Einleitung gegebenen Auseinandersetzungen ist ersichtlich, dass als naher Verwandter des ar. Tetrahydro-α-naphtols das *o*-Xylenol[3]) zu betrachten ist:



[1]) Diese Berichte XV, 1427.
[2]) Diese Berichte XIII, 1349.
[3]) Eigentlich das *o*-Diäthylphenol,

doch stand uns dieses nicht zur Verfügung.

Diese Verwandtschaft konnte sich in ähnlichen Farbreactionen beider Körper ausgedrückt finden.

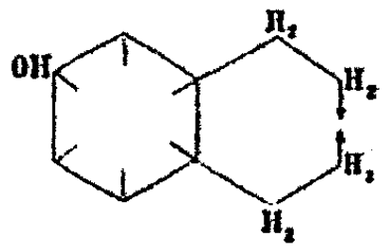
In der That verhielten sie sich gegen Natriumnitrit und concentrirte Schwefelsäure gleich: sie gaben eine braunrothe Farbe, welche nach Zusatz von Wasser und Natronlauge in Grüngelb umschlug.

α-Naphtol hingegen wird auf Zusatz von Schwefelsäure und Nitrit tief grün.

Dass sich jene Körper auch gegen Chlorkalk und gegen Eisenchlorid vollkommen übereinstimmend — abweichend dagegen vom α-Naphtol — verhalten, ist bereits in Liebig's Annalen [1]) auseinandergesetzt worden.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, zu erwähnen, dass das hydrirte α-Naphtol — ebenso wie der isomere β-Körper — schon durch seinen Geruch an Phenol erinnert, was bekanntlich bei den Naphtolen nicht der Fall ist.

Ar. β-Tetrahydronaphtol,



wurde unter denselben Gesichtspunkten mit β-Naphtol verglichen [2]), wie sein Isomeres mit α-Naphtol. β-Naphtol wird schon beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade ätherificirt. Phenol nicht.

Wir erhitzten daher je 0.5 g β-Naphtol und β-ar.-Tetrahydronaphtol mit 2 g absolutem Alkohol und 1.2 g englischer Schwefelsäure 7 Stunden auf kochendem Wasserbad. Aus ersterem wurde der ananasartig riechende, in Alkalien unlösliche β-Naphtoläthyläther erhalten, letzteres dagegen blieb unangegriffen und wurde — rückstandslos in Natronlauge löslich — zurückgewonnen.

Mit dem nämlichen Erfolg ward die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure einem vergleichenden Studium unterzogen. 0.5 g ar. β-Hydronaphtol gingen unverändert [3]) aus dem Versuch wieder hervor, während die gleiche Quantität β-Naphtol zum grossen Theil in β-Naphtylschwefelsäure verwandelt war.

---

[1]) Bd. 257, 12.

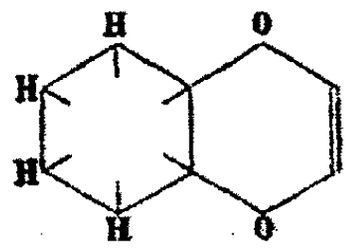
[2]) Die Versuche mit β-Hydronaphtol habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Kitschelt angestellt.

[3]) Ein geringer Theil scheint anderweitig durch die Schwefelsäure zersetzt zu werden, wenigstens trat beim Verreiben damit Naphtalin- (oder der sehr ähnliche Dihydronaphtalin-) Geruch auf.

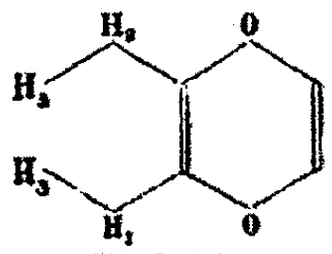
Was endlich die Wirkung heisser verdünnter Schwefelsäure betrifft, so haben wir nicht mehr genug von dem äusserst mühsam darzustellenden β-Hydronaphtol gehabt, um auch diese Frage entscheiden zu können. Ein Theil desselben wird jedenfalls verändert — es scheint aber in anderem Sinne als dem der Bildung eines Tetrahydrodinaphtyläthers [1]).

Zur Vervollständigung unserer Beweisführung schien es uns wünschenswerth, ein aromatisch hydrirtes α-Naphtochinon darzustellen, um dasselbe einerseits mit α-Naphtochinon, andrerseits mit Benzochinon vergleichen zu können. Denn Zincke hat die Beobachtung gemacht [2]), dass sich die beiden Naphtochinone gegenüber Phenylhydrazin anders verhalten wie die Chinone einkerniger Systeme, indem jene den einwerthigen Rest ($N_2HC_6H_5$) unter Austritt der Elemente des Wassers in ihr Molekül aufnehmen, während die Chinone des Benzols, Toluols, Xylols und Thymols lediglich als Oxydationsmittel auf Phenylhydrazin einwirken und in Form ihrer Hydrochinone zurückgewonnen werden.

Nach den an anderem Ort entwickelten Ansichten [3]) stehen sich nun aber bereits α-Naphtochinon und Benzochinon, oder besser noch o-Diäthylbenzochinon — denn dies ist ein rationelleres Vergleichsobject als sein niederes Homologes — ihrer Constitution nach sehr nahe, jedenfalls näher als alle unter sich correspondirenden, einwerthig substituirten Naphtalin- und Benzolderivate, indem Naphtochinon nicht mehr auf dasselbe dihexacentrische Kohlenstoffsystem zurückzuführen ist wie Naphtalin, sondern auf ein »gemischtes«, wie es ähnlich auch den Benzochinonen zu Grunde liegt:

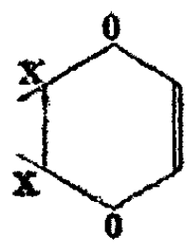


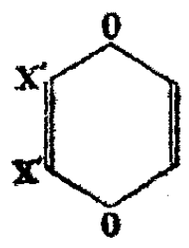
α-Naphtochinon.



o-Diäthylchinon.

Diese Aehnlichkeit, welche an den Typen





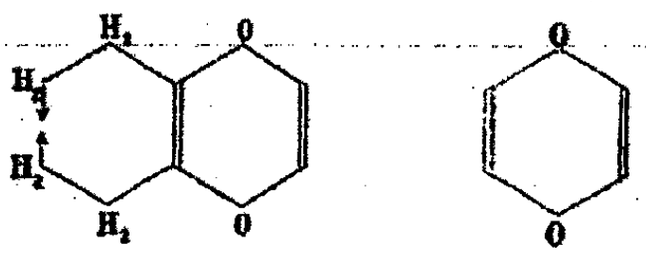
---

[1]) Näheres darüber in der Inauguraldissertation von M. Kitschelt.
[2]) Diese Berichte XVIII, 786.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 257, 46—48.

noch deutlicher hervortritt, spricht sich thatsächlich in der auffallenden Uebereinstimmung der Eigenschaften von α-Naphtochinon und Benzochinon (resp. seiner Homologen) aus, welche Keinem entgangen sein dürfte, der diese Substanzen unter Händen gehabt hat.

Immerhin verbirgt sich jener feinere constitutionelle Unterschied nicht vollständig, welcher unserer Ansicht nach in den verschiedenen (aus der Figur ersichtlichen) Zuständen des einen Valenzpaares zu suchen ist. Denn auf ihn dürften die oben angeführten Beobachtungen Zincke's zurückzuführen sein.

Aber auch dieser Unterschied musste sich durch Einführung vier additioneller Wasserstoffatome in den Benzolkern des α-Naphtochinons — eine natürlich nur auf indirectem Wege zu lösende Aufgabe — beseitigen lassen, so dass man bei einem Vergleich zwischen aromatischem α-Tetrahydronaphtochinon und Benzochinon

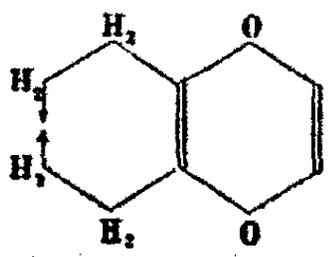


keine grösseren Unterschiede als zwischen zwei nahe stehenden Homologen erwarten durfte.

Dem ist in der That so.

Für die Darstellung von

Ar. α-Tetrahydronaphtochinon

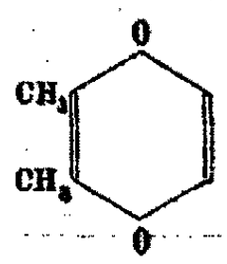


bewährte sich folgende, der Nietzki'schen Chinonmethode nachgebildete Vorschrift:

18 g ar. Tetrahydro-α-naphtylamin werden in eine Mischung von 500 g Wasser und 150 g engl. Schwefelsäure eingetragen und der beim Erkalten sich abscheidende Brei des Sulfats mit 16 g einer concentrirten Lösung von Natriumbichromat tropfenweis versetzt, indem die Temperatur zwischen 5 und 10° gehalten wird. In der anfangs grünlichen Lösung setzen sich bald blauschwarze Klumpen ab. Am folgenden Tag fährt man mit der Oxydation fort, bis die Mischung braun geworden und die Klumpen verschwunden sind. Schüttelt man darauf mit Aether aus und treibt den Aetherrückstand mit Dampf über, so hinterbleibt eine mit Harz durchsetzte, nicht näher untersuchte Säure, während das gesuchte Chinon ausserordentlich leicht überdestillirt und

durch Ausäthern des Destillats und darauffolgendes Umkrystallisiren ohne Mühe in den Zustand chemischer Reinheit übergeführt werden kann.

Ar. α-Tetrahydronaphtochinon ist dem Benzochinon in Geruch, Flüchtigkeit, Sublimationsvermögen, Farbe, Glanz, Löslichkeitsverhältnissen, Krystallhabitus etc. so ähnlich, dass eine besondere Beschreibung überflüssig ist. Es ist dem Benzochinon noch sehr viel ähnlicher als das α-Naphtochinon. Der Schmelzpunkt liegt bei 55.5°, ist also nur um einen halben Grad verschieden von dem Schmelzpunkt des nach gleichem Typus gebauten *o*-Xylochinons[1])



Die Ausbeute beträgt 20 pCt. der Theorie[2]).

0.2358 g lieferten 0.639 g Kohlensäure und 0.1323 g Wassor.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C	74.07	73.91 pCt.
H	6.17	6.23 »

Wie im Uebrigen, so zeigt sich auch im Verhalten gegen Phenylhydrazin das vierfach hydrirte α-Naphtochinon dem Benzochinon näher verwandt als dem α-Naphtochinon.

Die Erscheinungen beim Vermischen alkoholischer Lösungen sind genau dieselben wie bei gewöhnlichem Chinon. Arbeitet man nicht zu verdünnt und ohne Eiskühlung, so findet stürmische Gasentwickelung statt, die Lösung wird rothbraun und es bildet sich dunkel gefärbtes Harz. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das — unten noch zu besprechende — Tetrahydro-α-naphtohydrochinon, welches durch Sublimation und Krystallisation leicht von anhaftendem Harz zu reinigen ist.

Operirt man unter sorgfältiger Kühlung und mit stark verdünnten Lösungen, so vermeidet man zwar die Harzabscheidung und die heftige Gasentwickelung, das Resultat aber ist im übrigen das gleiche.

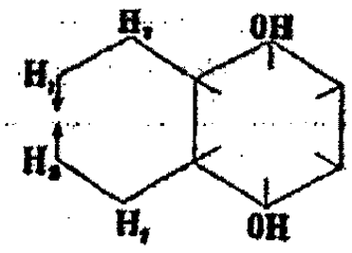
Die Bildung eines Hydrazons resp. Azokörpers — wie beim α-Naphtochinon[3]) — ist in keinem Fall zu constatiren.

[1]) Noelting u. Forel. Diese Berichte XVIII, 2673.

[2]) Derselbe Körper entsteht beim Kochen der angesäuerten Lösung von Tetrahydronaphtindamin s. Ann. Chem. Pharm. 257, S. 6 nach der von Möhlau für die Indamine erkannten Reaction.

[3]) Zincke und Bindewald, diese Berichte XVII, 3026.

Ar. α-Tetrahydronaphtohydrochinon



entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das Chinon. Nach 48stündigem Digeriren bei Zimmertemperatur wurde die fast entfärbte wässrige Lösung einige Minuten aufgekocht, nach dem Erkalten ausgeäthert und der Rückstand des Aethers aus Wasser umkrystallisirt.

Dieses Hydrochinon ist dem des Benzols sehr ähnlich. Es krystallisirt in feinen, seideglänzenden, farblosen Prismen von bouquetähnlicher Anordnung und sublimirt fast unzersetzt in schönen Nadeln; es löst sich in den üblichen organischen Solventien — bis auf Ligroïn — sehr leicht; auch kochendes Wasser nimmt es unschwer auf, kaltes dagegen sehr viel schwieriger. Der Schmelzpunkt liegt bei 172 — 172.5°.

0.1642 g gaben 0.4405 g Kohlensäure und 0.109 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C	73.17	73.16 pCt.
H	7.31	7.36 »

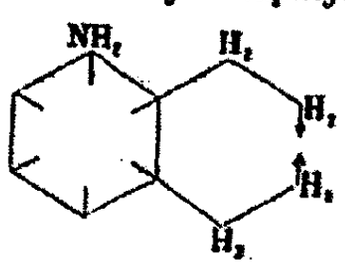
Die Ausbeute beträgt 80 pCt.

Die Aehnlichkeit mit Benzohydrochinon ist so, wie man sie zwischen zwei Homologen erwarten sollte.

Die gebräuchlichen Oxydationsmittel verwandeln die Substanz leicht in das entsprechende Chinon zurück.

Bei vorsichtiger Behandlung mit Kaliumbichromat in der Kälte geht sie zunächst in das Chinhydron über, welches sich sehr allmählich in langen, charakteristischen, haarähnlichen Krystallfäden von tabakbrauner Farbe abscheidet und ebenfalls durch Vermischen kochender, wässeriger Lösungen des Chinons und Hydrochinons erhalten werden kann.

Ar. - α - Tetrahydronaphtylamin



Der Nachweis, dass auch bei den vierfach hydrirten Basen das bei der Addition direkt nicht betheiligte System Benzolfunctionen besitzt, bereitete anfangs Schwierigkeiten, insofern es an einem prägnanten Unterscheidungsmerkmal für Basen des Naphtalins und Benzols

gebrach. Denn die Thatsache, dass das Amidwasserstoffatom der beiden Naphtylamine nicht durch Diazoreste ($N_2 . R$) substituirt werden kann, darf nicht wohl als solches verwerthet werden; geben doch auch manche einkernige Basen — z. B. Monomethylanilin [1]) — unter Umständen sofort Amidoazo- und nicht erst Diazoamidoverbindungen.

Auch ar.-α-Tetrahydronaphtylamin lieferte bei allen Versuchen, es mit seiner eigenen Diazoverbindung zu combiniren, die Amidoazoverbindung — wenn auch wesentlich schwieriger als α-Naphtylamin, welches wir stets vergleichshalber denselben Versuchsbedingungen aussetzten. Dieses

ar.-α-Amidoazotetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{11}.N_2.C_{10}H_{10}.NH_2$

entsteht bei der Einwirkung von einem Molekül Amylnitrit auf zwei Moleküle der Base — gleichgültig, ob mit oder ohne Zusatz von Aether; beim Erwärmen sofort, bei Zimmertemperatur erst nach einiger Zeit [2]).

Es bildet sich auch, wenn man einem Gemisch gleicher Moleküle der hydrirten Base und ihres Chlorhydrats bei 0° eine Lösung von einem Molekül Natriumnitrit zusetzt und zwar augenblicklich, ohne dass gleichzeitig die Diazoamidoverbindung entsteht.

Der Farbstoff ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, Ligroïn und kochendem Alkohol. Letzterer setzt den grössten Theil beim Erkalten in orangerothen glänzenden Nadeln ab, deren gleichgefärbte Lösung auf Zusatz von Säuren tief roth wird. Von Wasser wird er gar nicht, von kochenden verdünnten Säuren spärlich mit rosarother Farbe aufgenommen. Er schmilzt bei 141°.

0.2065 g lieferten 24.7 ccm N. b = 731 mm. t = 9°.

	Ber. für $C_{20}H_{23}N_3$	Gefunden
N	13.77	13.88 pCt.

Bei der experimentellen Umschau nach einem zur Unterscheidung von Naphtylaminen und Anilinen brauchbaren Kriterium haben wir in einer ätherischen Lösung von Aethylnitrit ein solches gefunden. Die ersten werden (bei mehrtägiger Einwirkung in der Kälte) — wenn auch nur zum kleineren Theil — in (Amidoazo-) Farbstoffe verwandelt, welche leicht — besonders durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure — diagnosticirbar sind, während letztere keine Spur eines Farbstoffs erzeugen; es scheint, dass sie dabei überhaupt nicht verändert werden.

---

[1]) Noelting und Binder, diese Berichte XX, 3017.

[2]) α-Naphtylamin giebt den entsprechenden Farbstoff sofort auch in der Kälte — selbst wenn es in Form einer ätherischen Lösung zur Reaction gelangt.

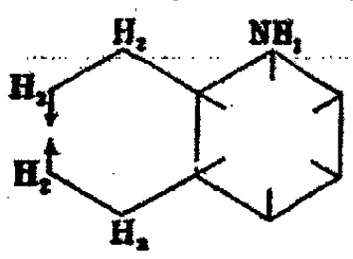
Nachdem das Reagens mehrere Tage eingewirkt hatte[1]) und darauf das Lösungsmittel freiwillig an der Luft verdunstet war, wurde Farbbildung beobachtet bei:

α-Naphtylamin,
β-Naphtylamin,
1, 5-Naphtylendiamin.

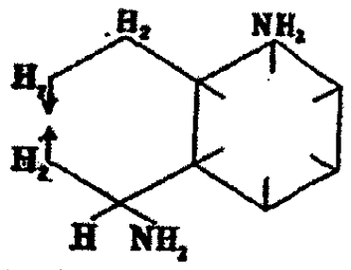
Nicht beobachtet dagegen bei:

Anilin,
o-Toluidin[2]),
p-Toluidin,
1, 2, 3-Xylidin,
ψ-Cumidin.

Daraufhin wurden ar. Tetrahydro-α-naphtylamin



und ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin



der gleichen Behandlung ausgesetzt. Durch den Mangel irgend welcher Farbstoffbildung bewiesen sie — im Gegensatz zu ihren Muttersubstanzen — ihre Zugehörigkeit zu den einkernigen Basen.

Eine Reaction haben wir aus Materialmangel ununtersucht lassen müssen: die Einwirkung von Aminbase auf die Phenole, welche sich ja nach Graebe's Beobachtungen[3]) in der Naphtalinreihe ungleich leichter als in der Benzolreihe vollzieht. Aber auch ohnedies dürften

---

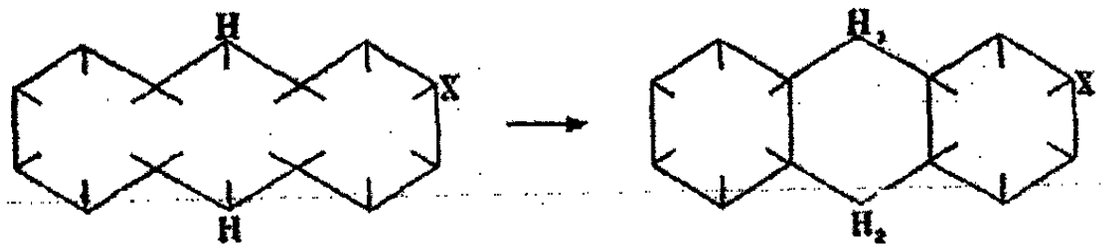
[1]) Wir verwendeten eine zwanzigprocentige, absolut ätherische Lösung. Bei α-Naphtylamin und seinem Hydrür, 1,5-Tetrahydronaphtylendiamin, Anilin und 1,2,3-Xylidin wurden auf 2 Mol. Base 1 Mol. Aethylnitrit abgewogen; bei den übrigen dagegen nur abgeschätzte Mengen verwendet, was vollständig ausreicht.

[2]) Dieses färbt sich nach einiger Zeit oberflächlich rosa — aber nur durch Einwirkung der Luft, denn die Erscheinung tritt ohne Aethylnitrit ebenso ein. Man kann diese oberflächliche Färbung natürlich leicht von der eines Amidokörpers unterscheiden.

[3]) Diese Berichte XIII, 1849.

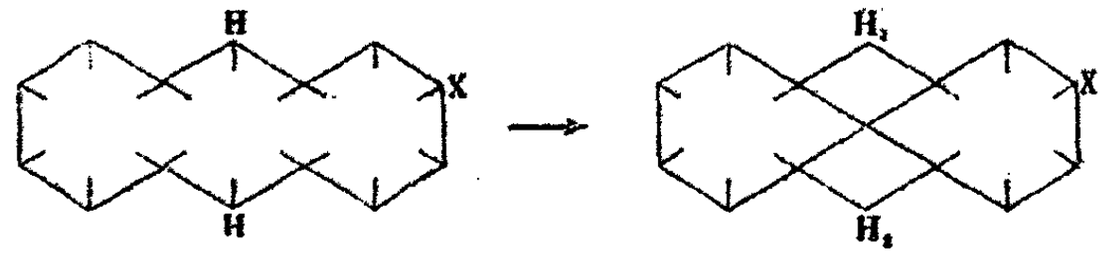
die Experimentalbeweise für den Anfangs ausgesprochenen Satz zahlreich genug sein, um an seiner Richtigkeit keinen Zweifel zu lassen — und dies um so mehr, als dieselben durch mannichfache Beobachtungen auf dem verwandten Gebiet des Chinolins unterstützt werden, welche der Eine von uns vor kurzem mitgetheilt hat[1]).

Wir hoffen, dass der Nachweis analoger Gesetzmässigkeiten auch bei anderen, mehrkernigen Systemen zu erbringen sein wird. Welcher Art dieselben sein werden, ergiebt sich ohne Weiteres aus der citirten Annalenarbeit[2]). Anthrol und Anthramin z. B. dürften — im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten des Naphtalins — nur zur Aufnahme zweier Wasserstoffatome befähigt sein:



denn nach Vollzug der Addition im »mittleren« Complex sind die »seitlichen« Systeme Benzolringe geworden und als solche nicht weiter hydrirbar (s. oben). Dementsprechend sollten sich auch die Functionen der Hydroxylgruppe im Dihydroanthrol und der Amidgruppe im Dihydroanthramin phenol- resp. anilinähnlicher erweisen als im Anthrol und Anthramin. Der Eine von uns war — im Verein mit Hrn. Seeberger — bereits mit der Hydrirung der genannten Anthracenabkömmlinge beschäftigt, als ihm von Seite des Hrn. Liebermann zufällig die Mittheilung gemacht wurde, dass er die Reduction der nämlichen Substanzen durch einen seiner Schüler schon habe in Angriff nehmen lassen. Da unsere Arbeit noch nicht in gleichem Maasse vorgeschritten war, so haben wir dieselbe auf Wunsch von Hrn. Liebermann abgebrochen.

Nach den Anschauungen, welche der Eine von uns in Liebig's Annalen entwickelt hat, ist übrigens auch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass die mit der Bihydrürung verbundene Valenzmetamorphose in einer durch folgende Symbole auszudrückenden Weise vor sich geht:



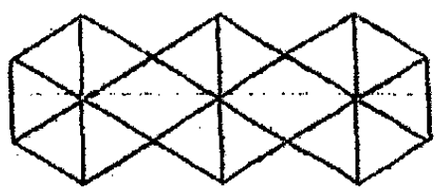
[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 20—39.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 257, 52—55.

In diesem Fall sollte die Addition nicht bei der Zahl 2 stehen bleiben und ferner sollten sich die Functionen des Substituenten X verschieden erweisen von denen einkerniger Systeme — selbst wenn der Fall einträte, dass das Bihydrür nicht weiter reduzirt wird.

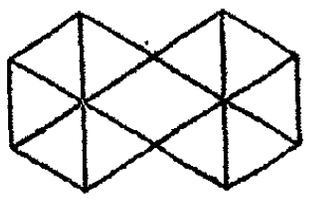
Die Entscheidung dieser Frage ist auf experimentellem Wege leicht möglich und liegt jetzt in den Händen des Hrn. Liebermann.

Wir haben übrigens diesen Fall lediglich der Vollständigkeit halber angeführt — obwohl wir ihn auf Grund der Erfahrungen, welche v. Baeyer bei den hydrirten Phtalsäuren gemacht hat, für nahezu ausgeschlossen halten.

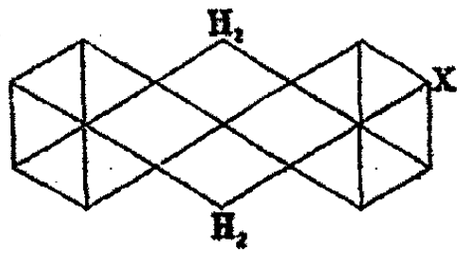
Man sieht ohne weiteres, dass durch die angedeuteten Experimente zugleich über die Anthracenformel



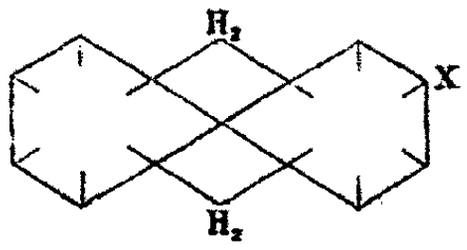
(und damit auch über die analoge Naphtalinformel



welche, wie ich inzwischen aus der Chemikerzeitung ersehen habe, von Hrn. Willgerodt aufgestellt ist) entschieden werden kann, da das sich von derselben ableitende Dihydrür



die oben für das Symbol



angegebenen Functionen zeigen sollte.

Labore, bei Meran, den 4. April 1890.

176. Eug. Bamberger und F. Lengfeld: Neue Reductionsproducte des Chinolins.

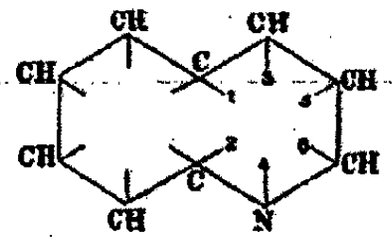
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(II. Mittheilung über hydrirte Chinoline.)

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

Wir theilen im Folgenden die Resultate einer Untersuchung mit, welche zur Prüfung der in Liebig's Annalen vor Kurzem entwickelten Ansichten unternommen worden ist.

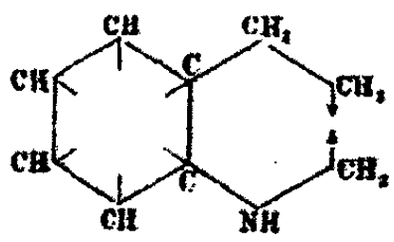
Dort ist das Chinolin als dihexacentrisches Gebilde betrachtet worden



und die Ansicht ausgesprochen, dass es sich solchen Angriffen gegenüber, welche die Existenz eines seiner zwei hexacentrischen Valenzsysteme gefährden, wie Naphtalin, wie überhaupt jedes hexacentrische Gebilde verhalten wird.

Der Beweis dieser Ansicht ist bereits an dem Beispiel des lange bekannten Tetrahydrochinolins [1]) und seiner Substitutionsproducte [2]) von dem Einen von uns durchgeführt worden.

Führt man nämlich dem sogenannten Pyridinring des Chinolins — nach jenen Betrachtungen existirt ein solcher garnicht im Chinolin — an den Punkten 3, 4, 5, 6 Wasserstoff zu, so geht das Valenzpaar 1, 2 aus dem Zustand potentieller in denjenigen actueller Bindung über, und das linksgeschriebene System schliesst sich zum Benzolring, neben welchem der hydrirte »Pyridin«-Complex 3, 4, 5, 6 als alicyclische [3]) Seitenkette weiterfunctionirt. Das Py-Tetrahydrochinolin

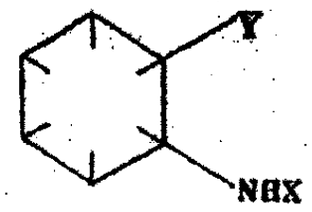


[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 21.

[2]) Loc. cit. p. 28.

[3]) Ich nenne jetzt allgemein ringförmige (erschöpfend hydrirte) Gebilde, welche die Eigenschaften von Fettkörpern besitzen, »alicyclisch«.

ist daher ein zweifach substituirtes Anilin[1]) vom Typus

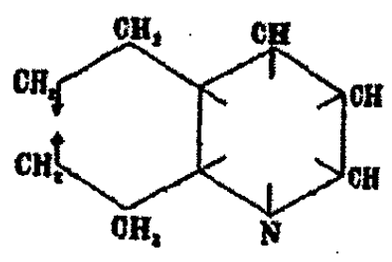


dessen Substituenten die im Allgemeinen nicht in Betracht kommende Eigenschaft ringförmigen Ineinandergreifens besitzen.

In seiner Eigenschaft als substituirtes Anilin ist B-Tetrahydrochinolin weiterer Hydrirung — unter den üblichen Bedingungen — nicht zugänglich[2]). Die reducirende Wirkung des Natriums (bei der Siedetemperatur des Amylalkohols) geht daher nicht weiter als bis zur Bildung des Tetrahydrochinolins.

Unsere Hypothese giebt auch für den Fall, dass die additionellen Wasserstoffatome an anderen Orten und in anderer Atomzahl in das Molekül des Chinolins eintreten, eine präcise Antwort auf die Frage nach der chemischen Natur der dabei zu erwartenden Hydrochinoline.

Erfolgt beispielsweise die Aufnahme von vier Addenden im sogenannten Benzolkern (auch dieser ist unserer Ansicht nach nicht im Chinolin vorhanden), so resultirt ein B-Tetrahydrochinolin



welches nun — im Gegensatz zum Chinolin und zum Py-Tetrahydrochinolin — einen Pyridinring aufzuweisen hat, neben welchem das die vier additionellen Wasserstoffatome tragende System als zur Seitenkette degradirter »Benzolkern« fortbesteht.

B-Tetrahydrochinolin wird danach die Eigenschaften eines orthodialkylirten Pyridins zeigen müssen.

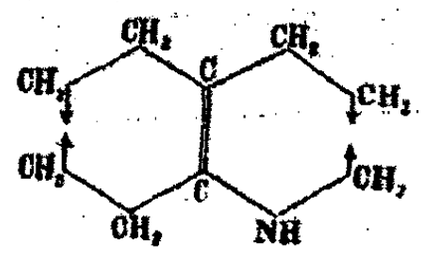
An der Hand unserer Betrachtungsweise lässt sich die verändernde Wirkung additionell eintretender Wasserstoffatome auch weiter bis zu dem Punkt verfolgen, wo sie in der Zahl 8 beiden hexacentrischen Systemen des Chinolins incorporirt werden. Für diesen Fall der

---

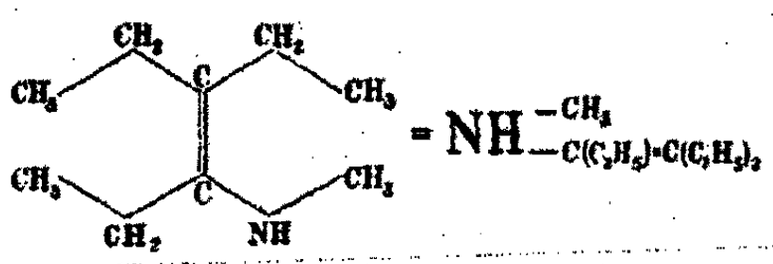
[1]) Ich habe inzwischen — nach Abschluss der Annalenarbeit — auch auf anderem Wege als dem dort angegebenen, nämlich durch das Studium der verschiedenen stellungsisomeren Tetrahydrotoluchinoline, bewiesen, dass B-Tetrahydrochinolin ein alkylirtes Anilin ist, und werde die betreffende Untersuchung später in Gemeinschaft mit Hrn. Wutz mittheilen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 257, 15.

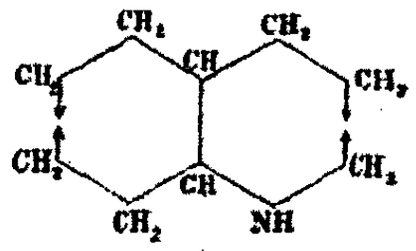
symmetrischen Oktohydrirung ist ein — wie die Figur zeigt — beiderseitig aliphatisches (alicyclisches) Gebilde zu erwarten



dessen Functionen etwa diejenigen eines complex gebauten ungesättigten Dialkylamins

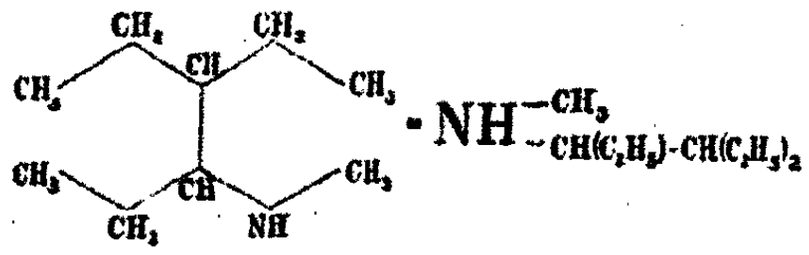


sein sollten. Da aber die Aethylenbindung aliphatischer Substanzen nach zahlreichen Erfahrungen sehr leicht zur einfachen gelöst werden kann, so war die Möglichkeit, sogar die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass die Hydrirung bei der Bildung des Oktoderivats nicht festzuhalten sei, sondern — unter Auflösung der doppelten Bindung — gleich weiter bis zur Entstehung des zehnfach hydrirten Chinolins



fortschreiten würde — selbst für den Fall, dass die Menge des Reductionsmittels zur Einführung von zehn Wasserstoffatomen nicht ausreichend wäre.

Auch die Eigenschaften eines solchen Dekahydrochinolins sind durch unsere Auffassungsweise im Voraus bestimmt; sie sollten diejenigen eines gesättigten aliphatischen Diamins



sein [1]).

[1]) Wir dürfen wohl hinzufügen, dass die ringförmige Anordnung sich in gewissen Eigenschaften, z. B. im Verhalten gegen Oxydationsmittel immer noch geltend machen wird. Das ist bei früheren Gelegenheiten (s. a. die vorgehende Abhandlung) nicht besonders bemerkt, weil es eigentlich selbstverständlich ist.

Das Ergebniss unserer Versuche hat allen diesen Voraussetzungen entsprochen.

Wir erhielten beim Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor ein Dekahydrür — selbst unter Umständen, wo die Menge des verfügbaren Wasserstoffs unterhalb derjenigen gewählt wurde, welche für die Bildung eines solchen perhydrirten Chinolins nothwendig ist. In diesem Falle war als Begleiter desselben ein wasserstoffärmeres Product entstanden, — wie sich herausstellte, ein sechsfach hydrirtes Chinolin, dessen Menge sich nicht allein von der Quantität des Reductionsmittels, sondern auch von der Dauer, der Temperatur und dem Tempo des Erhitzens in hohem Maasse abhängig zeigte.

Ein Oktohydrür aber konnte unter keinen Bedingungen erhalten werden.

Die chemische Natur der Dekabase war die, welche man von einem gesättigten secundären Amin der Fettreihe erwarten sollte.

Man kann daher sagen: das Dekahydrochinolin ist das Piperidin der Chinolinreihe.

Die pharmakologische Untersuchung hat diesen chemischen Befund nachträglich bestätigt, wie denn auf dem Gebiet der hydrirten Basen chemische und physiologische Methoden Hand in Hand zu gehen pflegen.

Es ist kein Zweifel, dass auch die Bestimmung des Geschwindigkeitscoëfficienten zum gleichen Resultat führen wird.

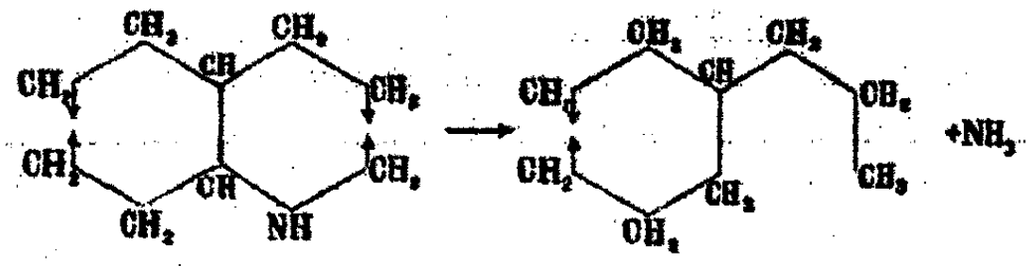
Ueber das Hexahydrochinolin können wir vorerst nur spärliche Mittheilungen machen, weil wir nicht viel mehr davon besassen, als zur Feststellung seiner Zusammensetzung erforderlich war. Denn da das Dekahydrür zunächst das einzige Ziel unserer Versuche war, so suchten wir die Bildung dieses wasserstoffärmeren Products so viel wie möglich einzuschränken. Wir werden dasselbe aber später zum Gegenstand eingehender Studien machen — nicht allein, weil es als Repräsentant eines »gemischten[1]) Systems« theoretisches Interesse beansprucht, sondern vor allem auch wegen eventueller constitutioneller Beziehungen zu den Alkaloïden der Chinarinde.

Neben diesen beiden Basen haben wir bei unseren Reductionsversuchen noch eine dritte erhalten, welche durch ihre Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen von jenen unterschieden und getrennt werden kann. Sie dürfte sich als das Polymere eines hydrirten Chinolins herausstellen. Wir haben sie zunächst, zum Zwecke späterer Untersuchung, zurückgestellt.

Endlich wird bei energischer Reduction des Chinolins als viertes Product ein angenehm aromatisch riechender Kohlenwasserstoff be-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 46—48.

obachtet, in welchem vielleicht ein propylirtes Hexamethylen vorliegt; die Annahme, dass sich dasselbe im Sinne der Zeichen:



aus Dekahydrochinolin bildet, hat nichts Unwahrscheinliches und soll künftig durch entsprechende Versuche geprüft werden.

Die Frage, ob ein im Benzolkern vierfach hydrirtes Chinolin die Eigenschaften eines orthodialkylirten Pyridins besitzt, wie es die oben gegebenen Entwicklungen verlangen, hat sich bisher leider nicht entscheiden lassen, weil ein solcher Körper nicht dargestellt werden konnte. Es soll aber später versucht werden, ihn durch behutsame Oxydation des Dekahydrürs zu erhalten.

Reduction des Tetrahydrochinolins.

Ausgangsproduct unserer Operationen war Tetrahydrochinolin. Da wir grössere Mengen desselben benöthigten, so liessen wir der Inangriffnahme unserer eigentlichen Aufgabe ein vergleichendes Studium der verschiedenen Methoden vorausgehen, welche zur Darstellung des Tetrahydrürs empfohlen worden sind. Als geeignetste erwies sich diejenige von Königs — Reduction mit Zinn und Salzsäure — und zwar in derjenigen Form[1]), welche ihr von J. Ziegler gegeben worden ist.

Die Einwirkung von Natrium und Aethylalkohol ist für unsere Zwecke ganz ungeeignet; arbeitet man mit dem Dreifachen der berechneten Menge bei Siedetemperatur, so wird zwar das Chinolin vollständig reducirt, was bei Anwendung von Zinn und Salzsäure niemals der Fall ist, allein es bilden sich neben 43 pCt. des gesuchten, flüchtigen Tetrahydrürs 38 pCt. amorphes, Didihydrochinolin; in der Kälte dagegen (10°) entzieht sich das Chinolin der Einwirkung des Reductionsmittels so vollständig, dass das dabei entstehende Tetraproduct eben an seinen empfindlichen Farbreactionen erkannt werden konnte. Das Chinolin wurde fast ohne Gewichtsverlust in reinem Zustande zurückgewonnen. — Tetrahydrochinolin wird durch Natrium und siedenden Amylalkohol nicht verändert[2]).

Zur Darstellung des Dekahydrochinolins erhitzten wir daher 1 g salzsaures Tetrahydrür mit 5 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und $^1/_3$ g rothem Phosphor 12 Stunden auf 225°. Das sich unter

[1]) »Ueber moleculare Umlagerungen in der Chinolinreihe«. Erlangen 1888.
[2]) Bamberger, diese Berichte XXII, 353.

nur geringem Druck öffnende Rohr enthielt unangegriffenes Ausgangsmaterial, welches den Schmelzpunkt 179° — statt 181° — und die bekannten Farbreactionen zeigte.

Als wir jedoch eine concentrirtere Säure vom spec. Gew. 1.9 verwendeten und gleichzeitig die Menge der reducirenden Agentien steigerten, war nach achtstündigem Erhitzen auf 250—260° keine Spur Tetrahydrochinolin mehr nachweisbar; statt seiner enthielt das sich auch jetzt unter nur geringem Druck öffnende Rohr eine intensiv basisch riechende, ausserordentlich leicht flüchtige Substanz — das gesuchte Dekahydrür.

Da indess unter diesen Umständen die Explosionsgefahr wegen des bei der hohen Temperatur herrschenden Druckes — der allerdings mit fortschreitender Hydrirung immer kleiner wird und zum Schluss nur noch ganz unbedeutend ist — sehr störend wird, so haben wir Temperatur und Mengenverhältniss der Ingredientien so gewählt, dass die Gefahr der Zertrümmerung der Röhren nahezu ausgeschlossen ist. Die Menge des Dekahydrürs sinkt zwar unter solchen Umständen zu Gunsten derjenigen des Hexahydrürs, allein beide lassen sich auf so leichte Weise trennen, dass die Methode gleichwohl den Vorzug verdient.

Nach vielen Vorversuchen blieben wir bei folgender Vorschrift stehen:

3 g salzsaures Tetrahydrochinolin, 16 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.9) und $1^3/_4$ g rother Phosphor werden auf 230° erhitzt, mit der Vorsicht, dass man sich von 200° ab in Absätzen von erst 10°, später 5° allmählich — unter Verbrauch einer Zeitdauer von etwa 4 Stunden — der bezeichneten Endtemperatur nähert, bei welcher man die Digestion noch 3—4 Stunden fortsetzt. Wenn man sich des böhmischen Einschmelzglases bedient, so gehen unter diesen Umständen sehr wenig Röhren durch Explosion verloren[1]).

Bei den angegebenen Mengen- und Temperaturverhältnissen werden, bezogen auf die Menge des Tetrahydrochinolins, 55 pCt. Deka- und 8 pCt. Hexahydrochinolin erhalten, beide in chemisch reinem Zustand abgewogen[2]). Der Ertrag an Dekabase blieb natürlich weit unter dem erreichbaren, da wir weniger als die zur Einführung von 10 Wasserstoffatomen nöthige Quantität Jodwasserstoff angewendet hatten.

---

[1]) Diese wenigen Röhren sprangen alle zwischen 200 und 208°, so dass man gut thut, die Temperatur zunächst wenigstens 1—2 Stunden auf 200° zu belassen.

[2]) Als 4 g Tetrahydrochinolinchlorhydrat, 15 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.9) und 1 g Phosphor auf 230—235° erhitzt wurden, entstanden Dekahydrochinolin und Hexahydrochinolin zu etwa gleichen Mengen. Im erkalteten Rohr war fast kein Druck. Wir haben dann die Mischungsverhältnisse in der oben angegebenen Weise zu Gunsten der Dekahydrürbildung verändert.

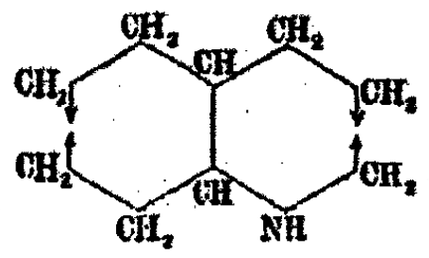
Der vereinigte Inhalt einer Anzahl von Röhren wird alkalisch gemacht und mit einem Dampfstrom behandelt. Anfangs gehen intensiv basisch und zugleich schwach pfeffermünzartig riechende Oeltropfen über, welche dem Destillat alkalische Reaction ertheilen; später eine klare, eigenthümlich aromatisch, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit von neutraler Reaction. Sobald die übergehenden Tropfen nicht mehr alkalisch reagiren und sich beim Erhitzen mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid in saurer Lösung nicht mehr färben — ein Zeichen, dass nicht nur alles Deka-, sondern auch alles Hexahydrochinolin entfernt ist —, wird die Dampfdestillation unterbrochen. Das mit Oeltropfen durchsetzte Destillat wird auf Zusatz von Salzsäure klar — bis auf eine geringe Trübung (s. unten), welche man durch Extraction mit Aether beseitigt. Man dampft die wässrige Lösung auf dem Wasserbad bis auf ein geringes Volumen ein, macht sie alkalisch und entzieht ihr die sich als äusserst intensiv riechendes Oel an die Oberfläche hebenden Basen durch wiederholtes Ausäthern. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Dekabase destillirten wir den Aetherrückstand unter Benutzung eines Hempel'schen Glasperlenaufsatzes ab und nahmen das hinterbleibende Oel mit essigsäurehaltigem Wasser auf. Die Dekabase geht dabei in Lösung, die Hexabase bleibt zurück. Zur vollständigen Trennung wurde die wässrige, essigsaure Flüssigkeit noch zwei bis drei Mal ausgeäthert. Sie enthielt nun reines Dekahydrochinolin.

Die Aetherauszüge aber enthielten neben dem Hexahydrochinolin noch etwas Dekahydrochinolin und geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs, dessen grösster Theil bereits beim Zusatz von Salzsäure zum ursprünglichen Dampfdestillat als Trübung zurückgeblieben und durch Aether entfernt war (siehe oben). Jene Auszüge wurden daher einige Male mit essigsäurehaltigem Wasser — zur Beseitigung geringer Mengen Dekabase — durchgeschüttelt, dann vom Lösungsmittel befreit, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und wiederholt ausgeäthert; diese Aetherauszüge enthalten den genannten Kohlenwasserstoff und werden mit den aus dem ursprünglichen, angesäuerten Dampfdestillat erhaltenen vereinigt, während in der schwefelsauren Lösung jetzt ein Gemenge von Hexahydrochinolin mit etwas unverändertem Tetrahydrochinolin vorliegt.

Alle bisher erwähnten Substanzen, Deka-, Hexa-, Tetrahydrochinolin und der Kohlenwasserstoff, sind mit Wasserdämpfen flüchtig und sammeln sich daher im Dampfdestillat an; im Rückstand dagegen bleibt eine mit braunschwarzem Harz verunreinigte, in verdünnten Mineralsäuren sehr leicht lösliche Base zurück, welche auf Zusatz von Alkalien in harzigen, braunschwarzen Klumpen ausfällt und ein schwer lösliches Pikrat bildet. Man kann die dunkelbraune saure Lösung zwar vollständig durch Thierkohle von Harz und Farbstoffen befreien,

aber nicht, ohne ihr zugleich den gröseten Theil der Base zu entziehen. Wir haben diese — in reinem Zustande, wie es scheint, gut krystallisirende — Substanz vorläufig ununtersucht gelassen. Vielleicht kommen wir später darauf zurück.

Dekahydrochinolin.



Die essigsauren, von den wasserstoffärmeren Basen und dem Kohlenwasserstoff nach obiger Vorschrift befreiten Lösungen werden mit viel Natronlauge versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Die Base ist nach dem angegebenen Reinigungsprocess so sehr zur Krystallisation geneigt [1]), dass der Aetherrückstand in kürzester Zeit zu einem Brei glänzender Nadeln erstarrt. Wir reinigten dieselben durch einmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck, wobei sie der ganzen Menge nach (23 g) innerhalb eines halben Grades als wasserhelles, leichtflüssiges, schnell erstarrendes Oel übergingen. Sie zeigten übrigens schon vor der Destillation nahezu den richtigen Schmelzpunkt.

Dekahydrochinolin siedet bei einem Barometerstand von 714 mm unzersetzt bei 204° (F. i. D.) und schmilzt bei 48.2—48.5°. Aus dem Schmelzfluss erstarrt es zu prachtvollen, glasglänzenden Nadeln, welche oft in eisblumenartigen, prachtvollen Figuren die ganze Innenwand des Kolbens überziehen und sich in decimeterlangen, dünnen Krystallfäden — ganz wie Phenol — vom Boden des Gefässes bis zum Rande des Halses hinaufziehen. Aus erkaltendem Ligroïn schiesst es in dünnen, wasserhellen Prismen an; ähnlich aus Wasser.

Die Base besitzt einen äusserst intensiven, betäubend basischen Geruch, welcher demjenigen des Coniins ausserordentlich ähnlich ist, sich aber durch einen schwachen, pfeffermünzartigen Nachgeruch von ihm unterscheidet. Letzterer konnte allerdings nicht von Jedermann deutlich wahrgenommen werden. Das Ammoniakalische des Piperidins fehlt ihr gänzlich. Sie ertheilt den Lösungsmitteln stark alkalische Reaction, zieht mit Begierde Kohlensäure an und bildet — mit Säuredämpfen in Berührung — dichte, weisse Nebel.

[1]) Unreine, mit wenig Hexahydrochinolin verunreinigte Base erstarrte erst nach Abkühlung auf 0° und auch da nur sehr unvollständig.

Bemerkenswerth ist ihre stark ausgesprochene Flüchtigkeit. 10 g Substanz waren im Verlauf einer halben Stunde durch einen Dampfstrom vollständig hinweggeführt. Dass sie auch mit Aetherdämpfen flüchtig ist, wurde bereits angedeutet. — Auch für sich verdampft sie leicht. Einige Kryställchen waren nach eintägigem Verweilen über Schwefelsäure rückstandslos verschwunden. Sie sublimirt schon bei Zimmertemperatur in glänzenden Nadelaggregaten.

Auch die Löslichkeit des Dekahydrochinolins ist sehr bedeutend — nicht nur in den gebräuchlichen organischen Solventien, sondern auch in Wasser, welches zwar erheblich weniger als jene, aber immer noch reichlich — besonders in der Hitze — aufnimmt. In Alkalien dagegen ist die Base schwer löslich; es ist deshalb vortheilhaft, wässrigen Lösungen vor dem Ausäthern viel Natriumhydrat zuzusetzen.

Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Wasser oder besser noch Ligroïn, welches bei Siedetemperatur erheblich mehr von der Substanz aufnimmt als in der Kälte.

Angesäuerte Lösungen von Kaliumbichromat oder Eisenchlorid färben Dekahydrochinolin nicht, ebensowenig Diazosalze. Die Anilinnatur des Tetrahydrokörpers ist also durch den Eintritt weiterer sechs Wasserstoffatome gänzlich erloschen.

Ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung wird zu Metall, Kaliumpermanganat in sodahaltiger Lösung momentan zu Braunstein reducirt.

Die Analyse der Base muss wegen ihrer grossen Affinität zur Kohlensäure möglichst schnell mit frisch destillirter Substanz ausgeführt werden. Wir schmolzen dieselbe und füllten sie in gewogene Kügelchen. Da sie aber in diesen nur unvollständig verbrennt, indem sich das Innere der Kugel mit einem graphitartigen Ueberzug bekleidet, der auch bei stundenlangem Erhitzen im Sauerstoffstrom nicht verschwindet, so führten wir sie unmittelbar vor der Analyse in ein Platinschiffchen über und schoben die entleerte Kugel schnell hinter das Schiffchen. Nur so erhielt man brauchbare Kohlenstoffzahlen.

I. 0.2854 g gaben 0.8103 g Kohlensäure und 0.3089 g Wasser.

II. 0.1490 g gaben 13.6 ccm Stickstoff. Barom. 721 mm. Temp. 7°.

	Ber. für $C_9H_{17}N$	Gefunden I.	II.	
C	77.69	77.44	—	pCt.
H	12.23	12.03	—	»
N	10.07	—	10.49	»

Die Salze des Dekahydrochinolins, welche sich unter sehr starker Selbsterwärmung bilden, sind grösstentheils in Wasser leicht löslich und durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Diejenigen der Mineralsäuren reagiren neutral und besitzen einen intensiv bitteren Geschmack. Krystallwasser hatte keines der von uns untersuchten.

Das Chlorhydrat $C_9H_{17}N$, HCl ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, in heissem sehr viel mehr als in kaltem, und ist durch seine Krystallform — wasserhelle, glänzende, kleine rhombische Tafeln von meist prachtvoller Flächenausbildung — das charakteristischste der Salze.

Herr Professor Haushofer, welcher die krystallographische Untersuchung mit gewohnter Liebenswürdigkeit übernahm, berichtete uns darüber:

Krystallsystem: rhombisch.

Beobachtete Form eine Combination der Pyramide mit der basischen Fläche, durch Vorwalten der letzteren tafelförmig. Achsenverhältniss annähernd = 0.76 : 1 : 1, 45.

Gemessene Winkel:

Pyramide, Basiskante . . . = 134° 48′
Brachydiagonale, Polkante = 111° 52′
Makrodiagonale, Polkante = 85° (appr.)

Das Salz schmilzt scharf bei 275.5—276° und bräunt sich schon um 255°.

0.2108 g gaben 0.1717 g Chlorsilber, entsprechend 0.04247 g Chlor.

Ber. für $C_9H_{18}NCl$	Gefunden
Cl 20.22	20.11 pCt.

Die verdünnte, wässrige Lösung desselben giebt mit Jodquecksilber-Jodkalium sofort eine weisse, ölige Trübung, welche allmählich die Form glänzender — bei langsamer, nicht durch Schütteln beschleunigter Ausscheidung — netzartig verzweigter Nadeln annimmt. Dieselben sind in heissem Wasser etwas, in kaltem äusserst wenig löslich.

In angesäuerten Lösungen des Chlorhydrats ruft Phosphormolybdänsäure eine Ausscheidung weisser, krystallinischer Flocken hervor, welche sich beim Stehen in kleine, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Nadeln verwandeln; Jodquecksilber-Jodkalium erzeugt in derselben Lösung scharlachrothe, jodquecksilberähnliche Krystalle, die sich beim Stehen oder schneller beim Erwärmen in schwarze, jodähnliche, schnell zu Boden sinkende Prismen verwandeln. Die darüber stehende Flüssigkeit ist goldgelb. Diese Reaction ist äusserst empfindlich.

Jod-Jodkalium endlich fällt aus schwach sauren Lösungen des Chlorhydrats ein rothbraunes Oel.

Das Chloraurat, $(C_9H_{17}N, HCl)AuCl_3$, scheidet sich im Verlauf weniger Stunden fast vollständig in Gestalt goldgelber, kleiner Nadeln aus, welche sich in kaltem Wasser nur spärlich, etwas mehr in heissem lösen. Auch von Alkohol und Chloroform werden dieselben aufgenommen, nicht aber von Benzol und Ligroïn. Sie schmelzen bei 96°.

Eine wässrige Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden; bei längerem Erhitzen des trocknen Salzes dagegen auf 105° war in der geschmolzenen Masse metallisches Gold in Flittern abgeschieden.

0.1558 g hinterliessen 0.06395 g Gold.

Ber. für $C_9H_{18}NPtCl_6$	Gefunden
Au 41.12	41.06 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_9H_{17}N, HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung wässriger Lösungen in prachtvoll glänzenden, orangerothen, dicken Prismen ab, welche perlenschnurartig aneinander gereiht sind. Es ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol etc. und verträgt längeres Erhitzen auf 105°, ohne zersetzt zu werden.

Es schmilzt bei 207—207.5° unter Gasentwicklung.

0.14175 g hinterliessen 0.04005 g Platin.

Ber. für $(C_9H_{18}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 28.3	28.25 pCt.

Nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer krystallisirt das Salz in rhomboëdrisch-hemiëdrischen Formen des hexagonalen Systems. Die beobachteten Krystalle zeigten ein Rhomboëder von 101°47′ Scheitelkantenwinkel in Combination mit dem nächst stumpferen Rhomboëder zweiter Stellung $-\frac{1}{2}R$, ferner mit dem Prisma erster und zweiter Stellung.

Das Jodhydrat[1]), $C_9H_{17}N, HJ$, zeigt wie das Chlorhydrat grosse Löslichkeitsunterschiede in Bezug auf kaltes und heisses Wasser, löst sich aber in beiden etwas schwieriger als jenes; auch von Alkohol wird es aufgenommen. Es krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 253° schmelzen, und sich vorher bräunen.

0.189 g gaben 0.16725 g Jodsilber, entsprechend 0.90363 g Jod.

Ber. für $C_9H_{18}NJ$	Gefunden
J 47.57	47.77 pCt.

Neutrales und saures Sulfat sind beide leicht in Wasser und Alkohol löslich und sehr schwer in krystallisirte Form zu bringen. Die Lösung des letzteren hatte nach wochenlangem Stehen einige stark atlasglänzende, flache Nadeln abgeschieden, welche auch durch vorsichtigen Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung erhalten werden konnten.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen vom Chlorhydrat und von pikrinsaurem Ammonium in gelben Nadeln ab, welche sich in Alkohol und heissem Wasser leicht auflösen.

---

[1]) Ueber seine Entstehung neben dem Thiuramsulfür des Dekahydrochinolins siehe unten.

Dekahydrochinolylphenylthioharnstoff, $CS<^{N:C_9H_{16}}_{NHC_6H_5}$,

fällt beim Vermischen ätherischer Lösungen von gleichen Molekülen Dekahydrochinolin und Phenylsenföl fast augenblicklich in weissen, glänzenden, bei 134.5° schmelzenden Rosetten aus, welche nach dem Trocknen lebhaften Atlasglanz zeigen und bei langsamer Verdunstung ihrer Chloroformlösung in prachtvoll ausgebildeten, rhombischen Tafeln erhalten werden. Es ist löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether, gar nicht löslich in Wasser und Ligroïn.

0.2031 g gaben 18.3 ccm Stickstoff; Barom. = 721 mm; Temp. = 5°.

	Ber. für $C_{16}SN_2H_{22}$	Gefunden
N	10.29	10.45 pCt.

Dekahydrochinolylphenylharnstoff, $CO<^{N:C_9H_{16}}_{NHC_6H_5}$,

entsteht unter denselben Bedingungen und Erscheinungen wie der vorgenannte Körper aus Dekahydrochinolin und Phenylcyanat, nur unter grösserer Selbsterwärmung der Flüssigkeit. — Er krystallisirt aus Alkohol in lebhaft glänzenden, silberweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 148°, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der geschwefelte Harnstoff aufweisen.

0.1129 g gaben 10.8 ccm Stickstoff; Barom. = 719 mm; Temp. = 7°.

	Ber. für $C_{16}ON_2H_{22}$	Gefunden
N	10.86	10.97 pCt.

Zum Nachweis der secundären Natur des Dekahydrochinolins haben wir auch die Einwirkungsproducte von Acetylchlorid, Benzoylchlorid, salpetriger Säure und Schwefelkohlenstoff studirt.

Acetyldekahydrochinolin, $C_9H_{16}=N(COCH_3)$,

wurde durch vierstündiges Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad bereitet und stellt ein farbloses, zähflüssiges Oel dar, welches nach wochenlangem Stehen bei strenger Winterkälte keine Neigung zum Krystallisiren zeigte und in den üblichen Solventien — Wasser nicht ausgenommen — leicht löslich ist.

I. 0.2262 g lieferten 0.6049 g Kohlensäure und 0.2142 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{19}NO$	Gefunden
C	72.92	72.93 pCt.
H	10.50	10.52 »

In Chloroform gelöst, absorbirt die Substanz kein Brom — ein Zeichen, dass man es mit einem gesättigten Körper zu thun hat.

Benzoyldekahydrochinolin, $C_9H_{16} = N(CO.C_6H_5)$,

bereiteten wir durch dreistündiges Erhitzen eines Gemisches von Dekahydrochinolin und Benzoylchlorid auf 140° im Oelbad.

Beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung hinterbleibt es als zähflüssiges Oel, welches allmählich zu glänzenden, weissen, bei 44° schmelzenden Nadeln erstarrt [1]). In den organischen Solventien ist es leicht, in Wasser schwer löslich.

0.1376 g lieferten 6.9 ccm Stickstoff; Barom. = 724 mm; Temp. = 6°.

Ber. für $C_{16}H_{21}NO$		Gefunden
N	5.76	5.81 pCt.

Die Baumann'sche Methode zur Darstellung von Benzoylverbindungen hat sich in unserem Falle insofern nicht zweckmässig erwiesen, als sich die Substanz auf diese Weise nur als halbweiche Masse erhalten liess.

Dekahydrochinolinnitrosamin, $C_9H_{16} = N(NO)$.

Beim Zusatz von Natriumnitrit zu sauren Lösungen des Dekahydrochinolins erfolgt in der Kälte keine Ausscheidung.

Wir verfuhren zur Darstellung des Nitrosamins ähnlich, wie es von Renouf für Nitrosodimethylamin vorgeschrieben wurde: ein Gemisch von 3.5 g salzsaurer Base, 1.5 g Natriumnitrit, 10 ccm Wasser und etwas Schwefelsäure wurde mit Dampf behandelt. Das gesuchte Nitrosamin ging in süsslich und betäubend riechenden Oeltropfen über, aber in durchaus unzureichender Menge; als man die Dampfdestillation nach Entfernung allen Nitrosamins und nach Zusatz von Natronlauge zum Rückstand fortsetzte, destillirten daher mehr als 2 g unveränderter Base, entsprechend 75 pCt. des angewendeten Chlorhydrats.

Wir überzeugten uns alsbald, dass die Renouf'sche Methode nahezu quantitative Ausbeute liefert, wenn man sie dahin modificirt, dass die Ingredientien etwa 6 Stunden im geschlossenen Rohr nach der [2]) von Bamberger und Müller für secundäres β-Aethyltetrahydronaphtylamin angegebenen Weise auf 130—135° erhitzt werden.

Bei Destillation der sauren Lösung mit Wasserdampf geht alsdann das Nitrosamin in fast farblosen Oeltropfen über, welche sich allmählich im Condensationswasser auflösen. Auf Zusatz von Pottasche

---

[1]) Bei dieser Schmelzpunktsangabe bemerken wir ausdrücklich, dass uns zum nochmaligen Umkrystallisiren nicht genug Substanz zur Verfügung stand, so dass der Schmelzpunkt möglicher Weise etwas höher liegt, als oben angegeben. In sämmtlichen organischen Solventien ist die Substanz ausserordentlich leicht löslich und beim Aussprtzen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sie sich meist zunächst ölig aus. Man braucht daher zum Umkrystallisiren grössere Quantitäten.

[2]) Diese Berichte XXII, 1295.

färbt sich das Destillat gelb und scheidet den Nitrosokörper als ölige Emulsion ab, welche sammt der in Lösung verbleibenden Menge durch Ausäthern gesammelt wird.

Das Nitrosamin stellt, so bereitet, ein gelbes, zähflüssiges Liquidum dar von süsslichem, betäubendem, zugleich schwach pfeffermünzähnlichem (auch nicht von Jedermann wahrnehmbarem) Geruch, welches noch basisch genug ist, um sich in concentrirten Säuren leicht aufzulösen. Wasser fällt es aus den sauren Lösungen wieder aus. Es scheint ein in leichtlöslichen Prismen krystallisirendes Platinsalz zu bilden. Die organischen Solventien nehmen es leicht, Wasser sehr viel schwieriger auf.

Beim Vermischen mit Phenol und Schwefelsäure und nachherigem Zusatz von Alkalien färbt es sich grasgrün, ganz wie alicyclisches β-Aethyltetrahydronaphtylamin, welches ja auf den nämlichen Typus zu beziehen ist.

0.2363 g[1]) — im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet — gaben 33.6 ccm Stickstoff; Barom. = 718 mm, Temp. = 5°.

Ber. für $C_9H_{16}N_2O$		Gefunden
N	16.66	16.42 pCt.

Die Rückbildung der Base aus dem Nitrosamin erfolgt leicht — schon bei 0° — entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_{16}:N(NO) + HCl = C_9H_{16}:NH + NOCl$$

wenn man durch die ätherische Lösung desselben Salzsäuregas leitet. Das Dekahydrochinolinchlorhydrat (Schmelzpunkt 275.5—276°) scheidet sich dann sofort in weissen Nadeln ab.

Dekahydrochinolyldithiocarbaminsaures Dekahydrochinolin,

$$CS\begin{cases} N:C_9H_{16} \\ SH,NH:C_9H_{16}. \end{cases}$$

Die Erscheinungen, welche beim Vermischen ätherischer Lösungen von Dekahydrochinolin und Schwefelkohlenstoff auftreten, und die Eigenschaften des nach wenigen Augenblicken in glänzend weissen, wawellitartig verwachsenen Nadeln sich ausscheidenden, in der Ueberschrift bezeichneten Salzes sind so, als ob man Diäthylamin vor sich hätte.

Das Verhalten dieses Salzes — es schmilzt bei 120°, löst sich in Alkohol, Chloroform und Benzol, spärlich in Aether, fast garnicht in Ligroïn, leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser — beweist die secundäre Natur der zu Grunde liegenden Base aufs schlagendste.

---

[1]) Als wir die Ingredientien 8 Stunden lang auf 100° erhitzt hatten, war immer noch $^1/_3$ der Base unverändert. Die oben gegebene Vorschrift dürfte auch für Dimethylaminnitrosamin empfehlenswerther sein als die Renouf'sche.

Man kann es ohne Schwefelwasserstoffentwicklung mit Alkohol kochen und erhält es beim Erkalten unverändert in Form stark glänzender, flacher Nadeln von federbartähnlichem Aussehen zurück; es giebt mit Salzen von Schwermetallen — Silber, Quecksilber, Blei — Fällungen, welche auch beim Erhitzen ihrer Lösungen keine Sulfidbildung zeigen und nicht in Senföl umgewandelt werden können.

Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzte es sich unter Rückbildung der Base, die am Geruch und Wirkung auf Pflanzenpapier leicht zu erkennen war.

0.1100 g gaben 8 ccm Stickstoff; Barom. = 712 mm, Temp. = 8°.

Ber. für $C_{19}S_2N_2H_{34}$		Gefunden
N	7.91	8.21 pCt.

Thiuramsulfür des Dekahydrochinolins, $C_9H_{16}:N.CS.S_2.SC.N:C_9H_{16}$.

Das Verhalten des thiocarbaminsauren Salzes gegen Jod entspricht genau demjenigen des entsprechenden Diäthylaminderivats, welches von Grodzki [1]) untersucht worden ist. Es zersetzt sich damit glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$CS\begin{cases}N:C_9H_{16}\\SH,NH:C_9H_{16}\end{cases} + J \quad = \quad CS\begin{cases}N:C_9H_{16}\\S\end{cases} + JH,NH:C_9H_{16}$$

$$CS\begin{cases}SH,NH:C_9H_{16}\\N:C_9H_{16}\end{cases} + J \quad = \quad CS\begin{cases}S\\N:C_9H_{16}\end{cases} + JH,NH:C_9H_{16}$$

Zur Realisirung des in dieser Gleichung ausgedrückten Vorganges wird ein Molekül des Dithiocarbaminats in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und mit einer heissen, gesättigten, alkoholischen Lösung von einem Atom Jod versetzt. Letztere wird augenblicklich entfärbt und beim Erkalten bedeckt sich die Gefässwand mit schwach gelben, rosettenartigen Krystallkrusten, welche durch kaltes Wasser leicht in ihre Gemengtheile — jodwasserstoffsaures Dekahydrochinolin und das Thiuramsulfür des letzteren — zerlegt werden können. Jenes krystallisirt nach dem Eindampfen des wässrigen Extracts in glänzenden Nadeln (s. o.), dieses bleibt nach dem Auslaugen in analysenreinem Zustand — in Form schwach strohgelber, nahezu farbloser Nadeln — zurück. Durch längeres Erhitzen mit Alkohol oder Wasser scheinen sich dieselben zu zersetzen, wenigstens waren sie nach dieser Behandlungsweise nicht wieder in krystallisirter Form zurückzuerhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 80—81°, doch beginnt die allmählich fortschreitende Erweichung der Substanz bereits bei 56°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn ist sie löslich, in Wasser unlöslich.

[1]) Diese Berichte XIV, 2736.

I. 0.0518 g gaben 0.1077 g Kohlensäure und 0.0367 g Wasser.

II. 0.1818 g gaben 0.39165 g Baryumsulfat, entsprechend 0.053795 g Schwefel.

III. 0.1107 g gaben 6.4 ccm Stickstoff; Barom. = 713 mm, Temp. = 13°.

	Ber. für $C_{10}H_{16}S_2N$	Gefunden I.	II.	III.	
C	56.08	56.7	—	—	pCt.
H	7.48	7.87	—	—	»
S	29.90	—	29.66	—	»
N	6.54	—	—	6.68	»

Diazoamidodekahydrochinolin $C_9H_{16}:N-N_2-C_6H_5$.

Die rein aliphatische Natur des Dekahydrochinolins documentirt sich auch in seinem Verhalten gegen Diazosalze. Unter keinen Umständen lässt sich — ebenso wenig wie mit seinem Verwandten, dem Diäthylamin — eine Combination unter Farbstoffbildung bewerkstelligen. Man erhält vielmehr »gemischte« Diazoamidoverbindungen, die in Bildungsweise und Verhalten den von Baeyer und Jäger beschriebenen genau entsprechen.

1 g der zehnfach hydrirten Base wurde zusammen mit 0.6 g entwässertem Natriumacetat in Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 1.2 g krystallisirtem Diazobenzolnitrat versetzt — entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_{16}:NH + CH_3.COONa + C_6H_5-N_2-NO_3 = C_9H_{16}:N-N_2-C_6H_5 + NaNO_3 + CH_3.COOH.$$

Die Flüssigkeit trübt sich momentan und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ist der Boden des Gefässes mit ockergelben krystallinischen Flocken der Diazoamidoverbindung bedeckt. Man sammelt dieselben durch Ausäthern und erhält sie bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in flachen, langgestreckten, prachtvoll glänzenden Tafeln vom Aussehen der Alloxankrystalle; häufig in Form gut ausgebildeter Durchwachsungszwillinge. Aus erkaltendem Alkohol schiesst sie in silberweissen, atlasglänzenden Nadeln von rosettenförmiger Gruppirung an. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Solventien und schmilzt bei 78.6°.

0.1704 g gaben 26.2 ccm Stickstoff; Barom. = 724 mm, Temp. = 10°.

	Ber. für $C_{15}N_3H_{23}$	Gefunden
N	17.21	17.39 pCt.

Die Krystalle charakterisiren sich durch ihr gesammtes Verhalten als Diazoamidoverbindung.

Bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren zerfallen sie unter lebhafter Stickstoffentwicklung in Phenol und Dekahydrochinolin, wie es die Gleichung:

$$C_9H_{16}:N—N_2—C_6H_5 + H_2O = C_9H_{16}:NH + C_6H_5.OH + N_2$$

ausdrückt.

Schmelzendes Resorcin färben sie tiefroth — unter Bildung des zweifach hydroxylirten Azobenzols.

Wie alle derartigen Substanzen bilden sie ein in Aether äusserst schwerlösliches Pikrat, welches sofort in glänzenden, gelben Nadeln ausfällt.

Die Constitution des Dekahydrochinolins

ist in seinem gesammten Verhalten gegeben und bedarf daher wohl keiner besonderen Beweisführung. Wir suchten sie immerhin auch durch Aufsuchung seiner Oxydationsproducte zu ergründen; allein die wenigen Orientirungsversuche — mehr konnten wir vorläufig wegen Substanzmangel nicht vornehmen — waren zur Entwirrung der offenbar complicirt verlaufenden Oxydationsvorgänge nicht ausreichend.

Diese Versuche, wie auch andere, sollen später — wenn grössere Materialmengen angehäuft sein werden — wieder aufgenommen werden.

Die physiologische Wirkung des Dekahydrochinolins,

welche Hr. Dr. Heinz im pharmakologischen Institut des Hrn. Prof. Filehne zu Breslau gütigst ausgeführt hat, ist im Grossen und Ganzen diejenige des Piperidins. Die Base zeigt — als secundäres Amin — die für solche charakteristischen Eigenschaften. Sie erweist sich schon in kleinen Dosen als Blutgift.

Einem (mir erst nach Abschluss dieser Arbeit zugegangenen) ausführlichen Bericht des Hrn. Dr. Heinz entnehme ich Folgendes:

»Dekahydrochinolin steht in Bezug auf physiologische Wirkung in derselben Beziehung zu Chinolin, wie Piperidin zu Pyridin.

Die genannten vier Körper haben alle gleichartige — wenn auch graduell verschiedene — Wirkung: Sie führen einmal zu centraler Lähmung, und setzen zweitens die Leistungsfähigkeit der motorischen Nerven in eigenthümlicher Weise herab, indem bei öfter wiederholter Reizung der Nervenstämme die anfangs kräftige Muskelzuckung immer schwächer und schwächer wird, um schliesslich ganz auszubleiben. In dieser Beziehung wirken die obigen vier Körper qualitativ gleich; nur sind die für eine gleich starke Wirkung erforderlichen Dosen von Piperidin wie von Dekahydrochinolin doppelt so gross wie die von Pyridin bezw. Chinolin, die hydrirten Körper sind also in Bezug auf allgemeine Nervenwirkungen weniger wirksam als die nicht hydrirten Körper. Eine besondere Nervenwirkung wollte Fliess für Piperidin

gefunden haben, nämlich (resorptive) Lähmung der sensiblen Nervenendigungen; nach meinen Versuchen werden dieselben weder resorptiv noch local durch Piperidin in ihrer Leistungsfähigkeit beeinflusst. — Weiterhin führen die genannten vier Körper in grossen Dosen zu Herzlähmung, bei Pyridin und Chinolin tritt diese Wirkung schon frühzeitig ein, während die hydrirten Körper das Herz lange intact lassen. — Schliesslich wirken jene vier Körper zerstörend auf die rothen Blutkörperchen, und zwar rufen sie namentlich an den rothen Blutkörperchen des Frosches charakteristische Veränderungen hervor, die ich übrigens in gleicher Form bei den verschiedensten Aminen der Fettreihe wie aromatischen Reihe gefunden habe; hier wirken jedoch die hydrirten Körper weit rascher und intensiver als die nicht hydrirten«.

Hexahydrochinolin, $C_9H_{13}N$.

Oben ist angegeben worden, in welchem Theil der Reductionsproducte des Tetrahydrochinolins man die Hexabase zu suchen hat. Die nach Vorschrift erhaltene ätherische Lösung derselben ist noch von geringen Mengen Tetrahydrochinolins zu befreien, das sich der Einwirkung des Wasserstoffs entzogen hat. Dieses geschieht am besten auf dem Wege fractionirter Destillation, welcher — als letzte Reinigung — Umkrystallisation des Chlorhydrats aus Salzsäure folgt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers — die Lösung war zuvor mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet worden — steigt der Quecksilberfaden rapid auf 226—227°; bei dieser Temperatur destillirt das Hexahydrochinolin als zähflüssiges Oel, welches zweckmässig sofort eingeschmolzen wird, da es sich an der Luft bräunt. Der geringe Nachlauf besteht aus Tetrahydrochinolin.

Um dies vollständig aus der fast reinen Hauptfraction zu beseitigen, wird dieselbe in das Chlorhydrat verwandelt und letzteres durch Zusatz von etwas starker Salzsäure zur wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Sobald dasselbe den scharfen Schmelzpunkt 170° zeigt, ist es rein. Die geringsten Mengen Tetrahydrochinolin verrathen sich überdies an der intensiven Gelbfärbung, welche die heisse wässerige Lösung des Salzes auf Zusatz von Salpetersäure annimmt [1]) — denn salzsaures Hexahydrochinolin bleibt unter diesen Umständen farblos.

Wir haben diese partiell hydrirte Base bisher nur als unwillkommenes Nebenproduct der Dekahydrochinolindarstellung erhalten (weswegen auch die Zusammensetzung durch nochmalige Analyse controllirt werden soll) und müssen uns daher mit folgenden Angaben begnügen:

[1]) Uebrigens eine sehr empfehlenswerthe Reaction für Tetrahydrochinolin.

Hexahydrochinolin ist ein wasserhelles, farbloses, viscoses Liquidum, welches unzersetzt bei 226° (720 mm) siedet und auch bei längerer Abkühlung auf —10° nicht erstarrt. Es reagirt neutral, besitzt ziemlich schwachen, an Chinolin erinnernden Geruch, löst sich in den organischen Solventien leicht, schwer in Wasser — in heissem aber wesentlich mehr als in kaltem.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure verändern die Base zunächst garnicht, nach einigem Stehen aber oder schneller beim Erwärmen färben sie dieselbe braun und sondern schwarzbraune Flocken ab. Eisenchlorid wirkt auf angesäuerte Lösungen ähnlich, nur mit dem Unterschied, dass dieselben in der Wärme sich trüben und rothbraun werden.

Diazobenzolsulfosäure erzeugt einen hellrothen Azofarbstoff.

Alle diese Reactionen beweisen, dass das sechsfach hydrirte Chinolin — wie es auch die Theorie verlangt — dem vierfach hydrirten noch nahe steht — viel näher als das (alicyclische) Dekahydrochinolin.

Die Analyse der freien Base führte zu folgenden Werthen:

I. 0.2523 g gaben 0.2108 g Wasser und 0.73935 g Kohlensäure.

II. 0.3248 g gaben 30.1 ccm Stickstoff. Barometerstand = 718 mm. Temperatur = 8°.

	Ber. für $C_9H_{13}N$	Gefunden
C	79.99	79.92 pCt.
H	9.62	9.28 » [1]
N	10.38	10.56 »

Das Chlorhydrat, $C_9H_{13}N$, HCl bildet seideglänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, welche in Alkohol und Wasser leicht, schwierig dagegen in Salzsäure löslich sind. Es sublimirt bereits bei 100° in glitzernden Nadeln.

I. 0.1710 g gaben 0.14922 g Chlorsilber, entsprechend 0.3691 g Chlor.

II. 0.2422 g gaben 0.1763 g Wasser [2].

	Ber. für $C_9H_{14}NCl$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	20.70	21.58	— pCt.
H	8.16	—	8.08 »

[1]) Wir haben die Kohlenstoff-Bestimmung der Base mit einem nicht durch das Chlorhydrat gereinigten, sondern einfach destillirtem und daher noch mit geringen Mengen Tetrabase verunreinigtem Material ausgeführt — daher das kleine Manco im Wasserstoff. Um die Hydrirungsstufe sicher festzustellen, haben wir dann noch (s. unten) eine möglichst genaue Wasserstoff-Bestimmung mit dem Chlorhydrat ausgeführt, und zwar durch Verbrennen im Schiffchen. Dabei verbrennt allerdings der Kohlenstoff nicht vollständig, wir haben aber zu Gunsten des Wasserstoffs lieber auf diesen verzichtet, da er doch für die vorliegende Frage bedeutungsloser ist.

[2]) bez. dieser Analyse s. die obige Anmerkung.

Das Bromhydrat bildet seideglänzende, lange Nadeln.

Sehr verdünnte Lösungen der Hexahydrochinolinsalze geben mit Jodquecksilber-Jodkalium keine Fällung. In schwach angesäuerten Lösungen erzeugt Phosphormolybdänsäure einen weissen, Jodwismuth-Jodkalium einen rothen Niederschlag, welcher sich beim Stehen oder schneller beim Erwärmen in schwarze, jodähnliche, schnell zu Boden sinkende Prismen verwandelt.

Beim Erwärmen angesäuerter Lösungen von Hexahydrochinolin und Natriumnitrit scheidet sich das Nitrosamin in öliger Form aus. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Das Verhalten der Base gegen Brom und Bromwasserstoff muss sorgfältiger studirt werden, als wir es bisher vermochten. Ersteres wird sofort absorbirt und erzeugt in Chloroformlösung einen in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, welcher das Bromhydrat einer Base ist oder doch enthält.

Ueber die

Physiologische Wirkung des Hexahydrochinolins

entnehme ich einem Brief des Hrn. Dr. Heinz Folgendes:

»Das Hexahydrochinolin nähert sich in seinen Wirkungen mehr dem Chinolin als dem Dekahydrochinolin: Nervenwirkung wie Herzwirkung sind intensiver, die blutschädigende Wirkung schwächer als bei letzterem, und mehr den Wirkungen des Chinolins sich nähernd«.

Wir wollen den Abschnitt über die basischen Reductionsproducte des Chinolins nicht schliessen, ohne auf die Siedepunktsanomalien aufmerksam gemacht zu haben, welche diese Körper darbieten:

	Siedepunkt
Chinolin	234°
Tetrahydrochinolin	244°
Hexahydrochinolin	226°
Dekahydrochinolin	204°

Diese Erscheinungen werden vielleicht ebenso wie die Reactionen in der besonderen chemischen Natur jeder einzelnen Substanz ihre Erklärung finden. Möglich, dass Tetrahydrochinolin deshalb höher siedet wie Chinolin, weil es ein substituirtes Anilin ist, und dass Dekahydrochinolin in seiner Eigenschaft als gesättigtes Amin der Fettreihe höheren Schmelzpunkt als die übrigen Wasserstoffabkömmlinge zeigt.

Letztere Thatsache stimmt übrigens mit analogen Beobachtungen überein, welche Liebermann[1]) und seine Schüler auf dem Gebiet hochmolecularer aromatischer Kohlenwasserstoffe gemacht haben.

---

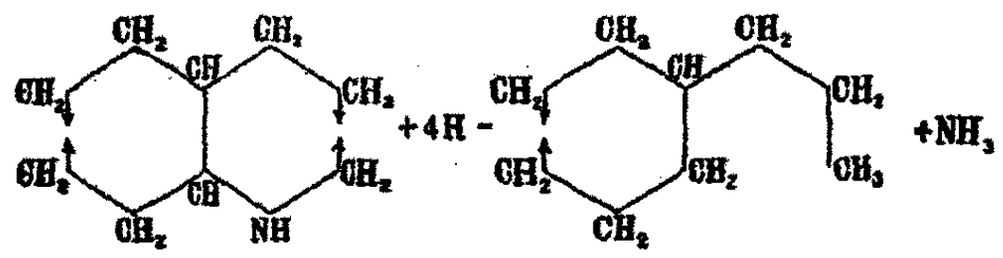
[1]) Diese Berichte XXI u. XXII.

Propylhexamethylen, $CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 CH(C_3 H_7)$ (?).

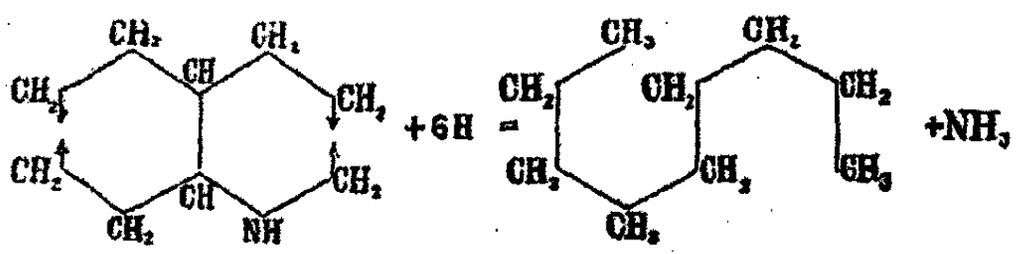
Auf welche Weise der bei der Reduction von Tetrahydrochinolin entstehende, nichtbasische Körper isolirt wird, ist oben auseinandergesetzt worden.

Derselbe destillirt nach Entfernung des Aethers als wasserhelles, farbloses, leicht bewegliches Liquidum von angenehm erfrischendem, aromatischem Geruch, der zugleich an Petroleum und Benzol erinnert. Er siedet unzersetzt bei 146—148° (720 mm, F. i. D.) und entsteht in so geringer Menge, dass seine Isolirung nur bei Versuchen grösseren Massstabes möglich ist. Aus 130 g salzsaurem Tetrahydrochinolin waren 0.3 g, d. h. weniger als 0.25 pCt., entstanden. Dass wir das Ammoniak, welches sich als correlatives Spaltungsproduct neben ihm gebildet haben muss, nicht nachweisen konnten neben dem flüchtigen, alkalisch reagirenden Dekahydrochinolin, ist selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass in dem Product von vier Reductionsröhren — so viel wurden immer auf einmal verarbeitet — nicht mehr als 3 Milligramm Ammoniak neben etwa 6 g der Dekabase enthalten waren.

Ob die Bildung des Kohlenwasserstoffs der Gleichung:

I. 

oder aber der folgenden:

II. 

entspricht, mit anderen Worten, ob der Kohlenwasserstoff propylirtes Hexamethylen oder aber normales Nonan ist, konnten wir bisher nicht entscheiden[1]). Wenn auch der von uns beobachtete Siedepunkt mit dem für Nonan angegebenen (148°) zusammenfällt, so scheint uns derartige Sprengung eines Kohlenstoffringes — auf Grund der Erfahrungen von Wreden und v. Baeyer — doch weniger wahrscheinlich zu sein als der in Gleichung I ausgedrückte Vorgang.

[1]) Wir hatten gerade genug Substanz, um eine Analyse auszuführen, und diese verunglückte in Folge des Springens der Röhre.

177. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Safrol.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Analogie, welche das Apiol mit dem Safrol und dem Methyleugenol aufweist, hat uns schon vor einiger Zeit bestimmt, Versuche mit diesen leichtzugänglichen und einfacher gebauten Körpern anzustellen, um dabei Erfahrungen zu sammeln, welche zur weiteren Aufklärung der Constitution des Apiols verwerthet werden könnten.

Im 6. Hefte dieser Berichte[1]), welches uns soeben zugekommen ist, theilt nun Hr. Eykman einige Versuche mit, welche, da sie die unsrigen nahe berühren, uns zwingen, die von uns bisher gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen.

Von der von v. Gerichten zuerst beobachteten, von Ginsberg und von uns näher studirten Umwandlung des Apiols in Isapiol durch alkoholisches Kali geleitet, hat Hr. Eykman unter anderem die Umwandlung des Safrols in Isafrol und des Methyleugenols in Isomethyleugenol auf gleiche Weise ausgeführt. Wir haben auch seit einiger Zeit dieselben Beobachtungen gemacht, und da unsere Versuche manches enthalten, was ausserhalb des Arbeitsfelds des Hrn. Eykman liegt, so glauben wir uns berechtigt, dieselben zu veröffentlichen.

Wir werden die das Safrol und das Methyleugenol betreffenden Versuche in dieser und in der folgenden Mittheilung zur Darstellung bringen, während wir diejenigen, die sich auf das Apiol beziehen, obwohl sie die vorliegenden Arbeiten veranlasst haben, für eine spätere Veröffentlichung zurücklassen.

Vor allem möchten wir Hrn. Eykman darauf aufmerksam machen, dass die Isomerie des Apiols und Isapiols schon vor seinen Versuchen in unzweideutiger Weise festgestellt war. Paternò und Nasini[2]) haben schon vor Jahresfrist die Isomerie dieser Körper durch die kryoskopische Untersuchung bestätigt und wir haben schon in unserer ersten Abhandlung darauf hingewiesen, dass ihre Verschiedenheit durch den verschiedenen Bau der C_3H_5-Gruppe bedingt sei.

Wir hoffen, dass Hr. Eykman in unseren Ausführungen keine Schmälerung seiner Verdienste, die er sich durch seine schönen Versuche auf diesem Gebiete erworben hat, wird erblicken wollen.

Eine mit dem Safrol gleich zusammengesetzte Verbindung haben Poleck[3]) und J. Schiff[4])[5]) bereits vor einigen Jahren durch Er-

[1]) Diese Berichte XXIII, 857.
[2]) Gazz. chim. 1889, 199; diese Berichte XXII, 644 Ref.
[3]) Diese Berichte XVII. 1940.
[4]) Diese Berichte XVII, 1935.
[5]) Siehe auch Grimaux und Ruotte. Ann. Chem. Pharm. 152, 91.

hitzen mit Natrium und mit festem Kali im Rohr erhalten; dieselbe Umwandlung lässt sich nun, wie Eykman und wir gefunden haben, viel leichter durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler herbeiführen. Wir haben 100 g Safrol mit einer Lösung von 250 g Kali in einem halben Liter 94procentigen Alkohols während 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Wasser verdünnte, von Alkohol durch Destillation befreite Flüssigkeit wurde durch abermaligen Wasserzusatz gefällt, die ölige Ausscheidung abgehoben und die wässerige Schicht mit Aether erschöpft. Das so erhaltene Oel, über Chlorcalcium getrocknet, siedet zum allergrössten Theile zwischen 245—250°. Daraus lässt sich durch Fractionirung ein bei 246—248° siedender Antheil abscheiden, welcher das reine Isosafrol darstellt. Eine nach der Raoult-Beckmann'schen Methode in Eisessiglösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung führte bei einer Concentration von 1.46 pCt. zum Moleculargewichte 159, während die Formel $C_{10}H_{10}O_2$ 162 verlangt. Das Isafrol bleibt auch bei — 18° flüssig, ist in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol mischbar, löst sich dagegen weder in Wasser noch in Alkalien. Wie das Safrol löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe.

In der alkalischen Lösung hinterbleiben bei der Isafrolbereitung geringe Mengen einer phenolartigen Substanz, deren Bildung wir auch bei der Darstellung des Isapiols beobachtet haben.

Wir haben, ebenso wie Eykman, aus Isafrol durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Piperonal in reichlicher Menge erhalten können. Bei Anwendung von 5 g Isafrol und 25 g doppeltchromsaurem Kali, mit 8 g Schwefelsäure in 80 g Wasser, erhielten wir 4 g reiner Bisulfitverbindung. Neben Piperonal bildet sich bei der Oxydation Acetaldehyd. Die Oxydation des Isafrol verläuft somit genau so wie jene des Isapiols.

Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert das Isafrol neben einer Ketonsäure die Piperonylsäure. Wir haben je 5 g Isafrol, in einem halben Liter heissen Wassers suspendirt, allmählich unter lebhaftem Schütteln mit einer heissen Lösung von 26 g Kaliumpermanganat in 1250 ccm Wasser versetzt. Die Entfärbung erfolgt rasch und es tritt schwacher Piperonalgeruch auf. Die alkalischen Filtrate gaben, nach zweckmässiger Einengung, beim Ansäuern einen weissgelben, pulverigen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden kann. Die so gewonnene reine Piperonylsäure schmolz bei 228°. Aus 5 g Isafrol wurden in der Regel 2 g davon erhalten.

Die Mutterlaugen der Piperonylsäure sind gelb gefärbt und enthalten neben Essigsäure eine andere leichter lösliche Säure. Beim Ausäthern bleibt sie als gelbes, bald erstarrendes Oel zurück.

Man reinigt sie am besten durch wiederholtes Krystallisiren aus kochendem Benzol, woraus sie sich beim Erkalten in hellgelben, Krystallbenzol haltenden Nadeln abscheidet. Die Verbindung schmilzt bei 130—140° und gibt selbst beim Trocknen bei 100° das Benzol nicht vollständig ab. Zur Analyse wurde die Säure noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie wahrscheinlich das Benzol nicht gänzlich verloren hat.

Der Kohlenstoffgehalt ist deshalb etwas zu hoch ausgefallen, die Analyse lässt aber trotzdem keinen Zweifel darüber aufkommen, dass ihre Zusammensetzung durch die Formel: $C_9H_6O_5$ auszudrücken ist.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6O_5$
C	56.29	55.67 pCt.
H	3.15	3.09 »

Die aus Wasser krystallisirte Säure schmilzt bei 148 — 149°, bildet hellgelbe Nadeln, die in Wasser, heissem Benzol, Aether, Alkohol und Essigsäure leichtlöslich sind. Ihre wässerige Lösung ist gelbgefärbt, ihre Salze dagegen farblos. Erhitzt man dieselben, oder die freie Säure, so tritt Piperonalgeruch auf. Wir haben vor der Hand nur

das Silbersalz näher untersucht. Es krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5AgO_5$
C	36.00	35.88 pCt.
H	1.82	1.66 »
Ag	35.86	35.88 »

Die eben beschriebene Säure ist wahrscheinlich als Dioxymethylenphenylglyoxylsäure aufzufassen und kann vielleicht bequemer Piperonylketonsäure genannt werden:

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O>CH_2\\CO.COOH\end{cases}.$$

Sie giebt mit salzsaurem Phenylhydrazin eine gelbe Verbindung und wird im hiesigen Laboratorium näher untersucht werden.

Wir wollen hier anführen, dass auch das Isapiol, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, neben Apiolsäure eine Ketonsäure liefert, die wir später beschreiben werden, und welche die Constitution

$$C_6H\begin{cases}O\\O>CH_2\\(OCH_3)_2\\COCOOH\end{cases}$$

haben dürfte.

Reduction des Isafrols.

Während das Safrol und das Apiol von Natrium und Alkohol kaum verändert werden, liefern Isafrol und Isapiol, neben den entsprechenden Bihydroderivaten, phenolartige Substanzen, welche ein Sauerstoffatom weniger als die Ausgangskörper enthalten. Bei dieser Reaction wird die Methylengruppe abgespalten.

Zur Reduction des Isafrols haben wir 25 g dieser Verbindung in 200 ccm Eitelalkohol gelöst und in die, schliesslich auf dem Wasserbade erwärmte Lösung Natrium in Scheiben bis zur Sättigung eingetragen. Die anfangs gelbe, schliesslich wieder fast entfärbte Lösung wurde nach dem Verdünnen durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand ausgeäthert. Die mit Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung hinterlässt beim Abdunsten ein wenig gefärbtes Oel, welches zum grössten Theile bei 228° siedet.

Es hat die Zusammensetzung des Dihydrosafrols.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$
C	73.21	73.17 pCt.
H	7.51	7.31 »

Das Dihydrosafrol ist eine fast farblose Flüssigkeit von schwachem Safrol-ähnlichem Geruch, die sich mit Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig mischen lässt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine gelbe Färbung, die jedoch sofort nach roth umschlägt.

Die addirten Wasserstoffatome haben zweifelsohne die doppelte Bindung der C_3H_5-Gruppe gesättigt, und die Formel des Hydrosafrols kann nur die folgende sein:

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O>CH_2\\C_3H_7\end{cases}.$$

Die alkalische wässerige Lösung, welche bei der Darstellung des Hydrosafrols abfällt, enthält einen phenolartigen Körper, welcher durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen werden kann. Die über Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung liefert beim Abdunsten ein Oel, welches ebenfalls bei 228° siedet. Seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften sind indessen jene eines Propylphenols.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O$
C	79.21	79.41 pCt.
H	8.70	8.82 »

Der Siedepunkt und die anderen Eigenschaften unseres Phenols stimmen mit denjenigen des von Jacobsen [1]) dargestellten *m*-Propylphenols überein, wir konnten jedoch unsere Verbindung nicht zum Erstarren bringen, während Jacobsen für das *m*-Propylphenol den Schmelzpunkt 26° angiebt.

[1]) Diese Berichte XI, 1062.

Das aus Isosafrol erhaltene Propylphenol löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, in Wasser ist es selbstverständlich wenig löslich; die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend graulichblau, die alkoholische grün. Es hat deutlichen Phenolgeruch und giebt mit concentrirter Natronlauge eine feste, strahlig-krystallinische, mit Kalilauge hingegen eine ölige Verbindung.

Zur Ermittelung der relativen Stellungen der Propyl- und Carboxylgruppe haben wir den **Methyläther** mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die Methylirung wurde mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ausgeführt und der Methyläther in üblicher Weise rein dargestellt. Er siedet [corr. [1])] bei 212—213°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}O$
C	80.22	80.00 pCt.
H	9.38	9.33 »

Dieser Methyläther hat uns bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat **Metamethyloxybenzoësäure** geliefert. Dieselbe zeigte den von **Oppenheim** und **Pfaff** [2]) angegebenen Schmelzpunkt 107° und bildete farblose in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_3$
C	63.16	63.16 pCt.
H	5.53	5.26 »

Durch diese Versuche ist der Nachweis geliefert, dass das Isafrol durch Reduction mit Natrium und Alkohol das in der Parastellung befindliche Sauerstoffatom der Dioxymethylengruppe einbüsst. Der Vorgang lässt sich vielleicht durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH_2\ \begin{matrix}(4)\\(3)\\(1)\end{matrix}\ \begin{matrix}\\\\C_3H_5\end{matrix} + 3H_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\ (3)\\\\C_3H_7\ (1)\end{cases} + CH_3OH.$$

Das Apiol wird, wie wir demnächst zeigen werden, durch eine ähnliche Reaction in ein Phenol von der Formel:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\(OCH_3)_2\\C_3H_7\end{cases}$$

verwandelt.

Einwirkung von Brom auf Isafrol.

Apiol und Isapiol liefern nach den Untersuchungen von **Ginsberg** [3]) Tribromverbindungen bei der Bromirung. Wir haben ein ähnliches Derivat aus Isafrol erhalten. Das letztere (3 g) wurde in

[1]) Nach den Tabellen von **Rimbach** in diesen Berichten XXII, 3072.
[2]) Diese Berichte VIII, 887.
[3]) Diese Berichte XXI, 2515.

Schwefelkohlenstofflösung (10 ccm) bromirt (15 g Brom). Die braune, Bromwasserstoff entwickelnde Lösung lieferte, beim freiwilligen Eindunsten, eine feste Krystallmasse. Dieselbe wird in Chloroform gelöst, die Flüssigkeit mit wässerigem Kali geschüttelt und abgedunstet. Der getrocknete Rückstand lässt sich leicht durch Umkrystallisiren auch kochendem Petroläther reinigen, wobei man farblose, glänzende Nadeln erhält, die bei 109—110° schmelzen.

Es liegt hier ein Tribromisosafrol vor, welches wahrscheinlich besser als Monobromisafrolbibromid zu bezeichnen ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}BrH_9O_2Br_2$
Br	59.38	59.85 pCt.

Dasselbe löst sich leicht in Chloroform, Benzol und heissem Petroläther. Mit Wasser oder namentlich mit Alkohol gekocht scheint es Bromwasserstoffsäure abzuspalten.

Bologna, den 18. April 1890. Universitäts-Laboratorium.

---

178. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Eugenol.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Eugenol zeigt ein dem Safrol, und zum Theil dem Apiol sehr ähnliches Verhalten. Wir haben zunächst versucht, das Eugenol selbst, durch alkoholisches Kali, in ein Isomeres zu verwandeln, sind aber ebensowenig wie Eykman im Stande gewesen, eine vollständige Umwandlung zu bewirken. Nach 24 stündigem Kochen auf dem Wasserbade erhält man ein Product, welches keinen constanten Siedepunkt zeigt. Die höher siedenden Portionen, welche bei 252—253° übergehen, während das ursprüngliche Eugenol constant bei 247° siedet, zeigen jedoch an, dass eine partielle Ueberführung in Iseugenol wohl stattgefunden hat.

Wir haben daher unsere Versuche mit den Aethern des Eugenols weiter ausgeführt und zwar mit dem Methyleugenol, weil dieser Aether am meisten dem Apiol vergleichbar ist. — Die Verwandlung in Isomethyleugenol verläuft in Uebereinstimmung mit den Eykman'schen Angaben in vollkommen normaler Weise.

Das Eugenmethyl haben wir durch Methylirung des Eugenols in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Kali bereitet. Das mit Aetzkali gewaschene Präparat zeigte den Siedepunkt 247°

bis 248°, während Matsmoto [1]) 244—245° angiebt. Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel zeigte, dass das gesuchte Präparat vorlag, dass aber wahrscheinlich, in kleiner Menge, auch eine Methylirung des aromatischen Kernes erfolgt war.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)_2$
$2(OCH_3)$	34.26	34.83 pCt.

Das in üblicher Weise daraus bereitete Isomethyleugenol ist eine farblose und fast geruchlose Flüssigkeit, die bei 263° siedet. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbrother Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$
C	74.53	74.16 pCt.
H	8.07	7.86 »

Die Oxydation des Isoeugenmethyls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure verläuft sehr glatt, es bildet sich jedoch ausser dem erwarteten Aldehyd auch die entsprechende Säure. — Wir haben auf 2 g Isoeugenmethyl 7 g doppelchromsaures Kali und 10 g Schwefelsäure in 150 g Wasser verwendet. Mach beendeter Reduction der Chromsäure, während welcher sich grosse Mengen Acetaldehyd entwickeln, wurde die Flüssigkeit ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Soda ausgeschüttelt. Die neutrale Verbindung, die in kohlensaurem Natron unlöslich ist und durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnen wird, hat alle Eigenschaften des Methylvanillins. Die in die alkalische Flüssigkeit übergehende Substanz fällt beim Ansäuern als weisser Niederschlag heraus und konnte leicht als Veratrumsäure erkannt werden.

Die Oxydation des Isomethyleugenols mit Kaliumpermanganat liefert zwei Säuren, welche durchaus denjenigen, die aus Isapiol und Isafrol erhalten werden, entsprechen. Die eine davon ist die längst bekannte Veratrumsäure, die auch durch die Einwirkung von Chromsäure auf das Isomethyleugenol gebildet wird, die andere ist eine Ketonsäure, deren Studium im hiesigen Laboratorium fortgesetzt worden wird.

Wir haben bei der Oxydation je 5 g Isoeugenmethyl in einem halben Liter heissen, mit etwas Kali versetzten Wassers suspendirt und unter heftigem Schütteln nach und nach mit einer heissen Lösung von 24 g Kaliumpermanganat in 1200 ccm Wasser behandelt. Die vom Manganschlamm abfiltrirte Flüssigkeit giebt, nach zweckmässiger Concentration, beim Ansäuern eine weisse Fällung. Dieselbe wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt und lieferte bei 179° schmelzende Nadeln, welche alle Eigenschaften der Veratrumsäure be-

[1]) Diese Berichte XI, 123.

sassen. Die von der Veratrumsäurefällung ablaufenden, gelbgefärbten Filtrate liefern beim Ausäthern eine neue Säure, welche in ihrem Verhalten ausserordentlich an die aus Isafrol erhaltene Ketonsäure erinnert. Zunächst wurden dieselben durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Ausäthern von geringen Mengen einer krystallinischen, intensiv nach Vanille riechenden Substanz befreit und hierauf nach dem Ansäuern wieder mit Aether erschöpft. Die auf diese Weise gewonnene Verbindung liess sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol leicht reinigen, wobei man weisse krystallbenzolhaltende Warzen erhielt, die schliesslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie schmolzen bei 137° und lieferten bei der Analyse Zahlen, welche der Formel:

$$C_{10}H_{10}O_5$$

entsprechen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$
C	56.75	57.14 pCt.
H	4.89	4.76 »

Die neue Säure krystallisirt aus Wasser in weissen Wärzchen oder langen Nadeln und löst sich ausserdem in Benzol, Alkohol, Aether und Essigsäure. Ihre wässerige Lösung ist gelb gefärbt, die Salze dagegen farblos. Die geschmolzene Säure hat eine gelbe Farbe und entwickelt beim ferneren Erhitzen deutlichen Geruch nach Vanille. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin. — Wir vermuthen, dass diese Säure als Dioxymethylphenylglyoxylsäure zu betrachten sei und die folgende Constitution besitze:

$$C_6H_3\begin{cases}(OCH_3)_2\\CO.COOH.\end{cases}$$

Die Ausbeute an den genannten Säuren ist eine sehr gute. Wir erhielten z. B. aus 15 g Isoeugenmethyl 5.8 g reine Veratrumsäure und 9.7 g Ketonsäure.

Reduction des Isomethyleugenols.

Das Isoeugenmethyl lässt sich wie das Isapiol und das Isafrol in ein Dihydroderivat verwandeln, dabei erleidet es aber keine Sauerstoffentziehung wie die letztgenannten Körper, so dass man annehmen darf, dass dieser Vorgang durch die Dioxymethylengruppe bedingt sei. Die Reduction wurde wie beim Isafrol ausgeführt, 10 g Isomethyleugenol wurden in 100 ccm Eitelalkohol gelöst und auf dem Wasserbade so lange Natrium in die Lösung eingetragen, als solches gelöst wurde. Die mit Wasser versetzte, vom Alkohol durch Destillation befreite Flüssigkeit liefert beim Ausäthern ein farbloses Oel, welches hauptsächlich bei 246° siedet. Die Analyse bewies, dass auch in

diesem Falle ein Bihydroderivat, wahrscheinlich folgender Constitution:

$$C_6H_3\begin{cases}(OCH_3)_2\\C_3H_7\end{cases},$$

vorlag.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{16}O_3$
C	73.18	73.33 pCt.
H	8.99	8.88 »

Das Hydromethyleugenol riecht dem Hydrosafrol ähnlich und löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen mit schwach rother Färbung. Die wässerigen alkalischen Lösungen, welchen das beschriebene Hydroproduct mit Aether entzogen wurde, enthalten nur Spuren eines phenolartigen Körpers.

Bromirung des Isomethyleugenols.

Zur besseren Charakterisirung des Isoeugenmethyls haben wir dasselbe in eiteläthericher Lösung bromirt. 3 g desselben wurden in 20 ccm Eiteläther gelöst und in die durch eine Kältemischung stark gekühlte Lösung langsam, bis zur andauernden Gelbfärbung Brom eingetragen. Aus der, durch etwas schwefelige Säure zuletzt entfärbten Lösung scheidet sich alsbald eine weisse Fällung aus, die aus Petroleumäther umkrystallisirt wurde. Man erhält farblose Krystalle, die bei 101—102° schmelzen. Die Bromverbindung dürfte wahrscheinlich ein Additionsproduct sein und den Namen Isomethyleugenolbibromid verdienen.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}Br_2O_2$
Br	47.29	47.33 pCt.

Es löst sich in Aether, Chloroform, Petroleumäther und Benzol; in Wasser ist es unlöslich. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es und ertheilt demselben saure Reaction; das letztere tritt auch beim Kochen der alkoholischen Lösung ein.

Wir möchten zum Schlusse noch bemerken, dass wir im Hinblick auf die Analogie des Isomethyleugenols mit dem Anethol auch dieses letztere in den Kreis unserer weiteren Untersuchung ziehen werden.

Bologna, den 20. April 1890. Chem. Universitätslaboratorium.

179. A. Goldenring: Ueber einige Derivate des Trimethylendiamins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXXI.]

(Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

Nachdem es gelungen war, das Halogen im γ-Brompropylphtalimid $C_6H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2Br$ durch OH, SH und SCN[1]) zu ersetzen und durch Abspaltung von Phtalsäure aus den entstandenen Körpern Abkömmlinge des Propylamins zu gewinnen, unternahm ich es auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die genannte Bromverbindung in das Anilidoderivat überzuführen, um von diesem zu Abkömmlingen des Trimethylendiamins zu gelangen. In ähnlicher Weise sind kürzlich aus dem Bromäthylphtalimid einige Aethylenbasen[2]) erhalten worden.

Einwirkung des Anilins auf Brompropylphtalimid.

54 g (1 Mol.) γ-Brompropylphtalimid werden mit 37 g (2 Mol.) Anilin in einem Kolben im Oelbade erwärmt. Aus der zuerst entstandenen Lösung beginnen bei 100° Krystalle von Anilinbromhydrat sich auszuscheiden. Nach ¼ stündigem Erhitzen auf 150° übergiesst man das Reactionsproduct mit wässrigem Ammoniak und bläst das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab. In dem Kolben bleibt ein dunkles Oel zurück, das nur sehr schwierig in reinem Zustande zu erhalten ist. Zu seiner Reinigung wird es mit ca. 200 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis es sich mit Ausnahme einer geringen Menge eines dunklen Harzes gelöst hat. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz der neuen Verbindung, welche eine schwache Base ist, in weissen Körnern ab. Dasselbe geht schon durch Berührung mit viel Wasser, besser durch gelindes Erwärmen mit wässrigem Ammoniak wieder in die Base zurück. Das so erhaltene reinere Product wird nach dem Trocknen in wenig Benzol gelöst und mit einem grossem Ueberschuss von absolutem Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung eine geringe Menge schöner gelber Krystalle (A) aus, die weiter unten besprochen werden sollen. Die filtrirte Lösung wird eingedampft, wobei ein gelbes Harz verbleibt, mit welchem die später beschriebenen Umsetzungen vorgenommen werden. Die zur Analyse nöthige Menge der Substanz wurde durch Krystallisation aus siedendem Ligroïn, in dem sie sehr schwer löslich

---

[1]) Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 87.

[2]) Gabriel, diese Berichte XXII, 2233.

ist, in undeutlichen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 87—89° erhalten. Dieselben erwiesen sich als

γ-Anilidopropylphtalimid
$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NHC_6H_5$.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	72.85	72.57 pCt.
H	5.71	5.61 »
N	10.00	9.95 »

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wird das β-Anilidopropylphtalimid mit dem fünffachen Volumen rauchender Salzsäure 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man die dunkelgefärbte Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure ab und dampft sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die zurückgebliebene Krystallmasse wird mit absolutem Alkohol erwärmt und tropfenweise Wasser bis zur Lösung zugesetzt, worauf sich beim Erkalten kleine, derbe, fast weisse Krystalle ausscheiden; sie bestehen aus

salzsaurem Trimethylenphenyldiamin
$(NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NHC_6H_5)\ 2HCl$

Ber. für $C_9H_{16}N_2Cl_2$		Gefunden
C	48.43	48.48 pCt.
H	7.17	7.52 »
Cl	31.84	31.72 »

Das pikrinsaure Salz des Diamins, $C_9H_{14}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$, wird durch Krystallisation aus 60 procentigem Alkohol in schönen grünlichen, federförmigen Krystallen erhalten. Es zersetzt sich bei 195°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{21}H_{20}N_8O_{14}$		Gefunden
N	18.42	18.85 pCt.

Das Chloroplatinat fällt aus der Lösung des Chlorhydrates als gelbes krystallinisches Pulver nieder, schwärzt sich aber sehr bald, so dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

Aus der concentrirten wässerigen Lösung des Chlorhydrats scheidet sich durch festes Kalihydrat die freie Base als dunkles Oel ab, welches nach dem Trocknen mit Kali bei 277° destillirt. Sie ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von stark alkalischer Reaction und aminartigem Geruch, das aus der Luft Kohlensäure anzieht unter Bildung eines nicht erstarrenden Carbonats. Die Analyse ergab die Zahlen für Trimethylenphenyldiamin, $NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NHC_6H_5$:

Ber. für $C_9H_{14}N_2$		Gefunden
C	72.00	71.72 pCt.
H	9.33	9.54 »

Die Base ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Es sei hier erwähnt, dass Balbiano[1]) dieselbe Base auf einem anderen Wege gewonnen hat, nämlich durch Reduction des Phenylpyrazols $C_3H_3N_2C_6H_5$, welches aus Phenylhydrazin und Epichlorhydrin entsteht.

Es wurde oben bemerkt, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Brompropylphtalimid noch ein zweiter Körper (A) auftritt. Seine Menge beträgt ca. 6—7 pCt. des Ausgangsmaterials. Derselbe wird durch Krystallisation aus absolutem Alkohol in schönen, gelben Nadeln erhalten, die bei 144—145° schmelzen und sich nach den Analysen als die Diphtalylverbindung des Ditrimethylenphenyltriamins, $C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2\\CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2\end{matrix}$, erweisen, die nach folgender Reactionsgleichung entstanden ist:

$$C_6H_5NH_2 + 2(C_8H_4O_2.N.C_3H_6Br) = 2HBr + C_6H_5N(C_3H_6.N.C_8H_4O_2)_2.$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{28}H_{25}N_3O_4$		Gefunden
C	71.95	72.74 pCt.
H	5.35	5.54 »
N	8.99	8.99 »

Der Körper liefert mit Salzsäure ein weisses Chlorhydrat, das jedoch schon durch Wasser wieder zerlegt wird.

Um aus der Diphtalylverbindung das Triamin abzuscheiden, wurde dieselbe mit dem fünffachen Volumen rauchender Salzsäure im Einschlussrohr auf ca. 240° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man den Röhreninhalt, filtrirt von der Phtalsäure ab und dampft ihn auf dem Wasserbade ein, wonach ein bräunlicher Syrup hinterbleibt, welcher im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Verreibt man den Krystallkuchen mit Alkohol und entfernt die Mutterlauge durch Absaugen, so bleibt auf dem Filter salzsaures Ditrimethylenphenyltriamin,

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2CH_2CH_2NH_2\\CH_2CH_2CH_2NH_2\end{matrix}, 3HCl,$$

in Krystallen zurück:

Ber. für $C_{12}H_{21}N_3Cl_3$		Gefunden
C	45.49	45.09 pCt.
H	7.58	7.98 »
N	13.26	12.88 »
Cl	33.64	33.71 »

[1]) Gazz. chim. XVIII, 354 und XIX, 688 (diese Berichte XX, Ref. 238, XXII, Ref. 144).

Mit Platinchlorid gab das Chlorhydrat ein schwerlösliches Doppelsalz von der Formel $[NC_6H_5(C_3H_6NH_2)_2 3HCl]_2 3PtCl_4$.

Ber. für $C_{24}H_{48}N_2Cl_{16}Pt_3$		Gefunden
Pt	35.6	35.15 pCt.

Die freie Base konnte wegen der geringen Menge des verfügbaren Materiales nicht dargestellt werden.

Schwefelkohlenstoff und Trimethylenphenyldiamin.

Da A. W. Hofmann [1]) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylendiamin ein Sulfocarbonat des Aethylendiamins erhalten hatte, so war eine gleiche Reaction beim Trimethylenphenyldiamin zu erwarten. Doch verläuft die Reaction nicht ganz in derselben Weise.

Während nämlich 1 Molekül Schwefelkohlenstoff sich mit 1 Molekül Aethylendiamin vereinigt zu $NH_2 . C_2H_4 . NH . CSSH$, tritt nach Balbiano [2]) 1 Molekül Schwefelkohlenstoff mit 2 Molekülen Trimethylenphenyldiamin zusammen zu einem dithiocarbaminsauren Salze von der Zusammensetzung: $C_6H_5NHC_3H_6 . NH . CS_2H$, $C_6H_5NHC_3H_6NH_2 = C_{19}H_{28}N_4S_2$.

Ich habe gleichzeitig mit dem genannten Forscher dasselbe Resultat erhalten und erlaube mir daher zur Ergänzung seiner Angaben folgendes anzuführen:

Uebergiesst man 2 g der Base in einem Becherglase mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff, indem man zugleich für Abkühlung des Gefässes sorgt, so erstarrt das Gemisch beim Reiben mit dem Glasstabe zu einer gelblichen Krystallmasse. Löst man die Substanz in einer geringen Menge 90procentigen Alkohols durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade — bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein — so scheidet sie sich beim Erkalten der Lösung in weissen Blättchen wieder aus, welche man absaugt und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Sie zersetzen sich im Capillarrohre bei 105° unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Durch die Analyse und die gleich zu besprechende Zersetzung des Körpers war die oben angegebene Formel bewiesen:

Ber. für $C_{19}H_{28}N_4S_2$		Gefunden
C	60.64	60.18 pCt.
H	7.44	7.72 »
N	14.89	14.83 »
S	17.02	16.72 »

Kocht man den Körper in einem Becherglase mit Wasser, so schmilzt er zu einem gelblichen Oel zusammen und es beginnt eine

[1]) Hofmann, diese Berichte V, 241.
[2]) Gazz. chim. XIX, 688 (diese Berichte XXIII, Ref. 152).

stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Um die Spaltungsproducte zu ermitteln, wurde der Versuch in der Weise ausgeführt, dass man im Dampfstrom am absteigenden Kühler so lange destillirte, bis sich im Destillat Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisen liess. In dem mit Salzsäure versetzten und zur Trockne eingedampften Destillat liess sich mittelst des pikrinsauren Salzes, welches durch Bestimmung des Schmelz- resp. Zersetzungspunktes identificirt wurde, Trimethylenphenyldiamin nachweisen.

Die im Destillirgefäss zurückgebliebene Lösung scheidet beim Erkalten schöne weisse Prismen ab, welche sich aus Wasser umkrystallisiren lassen, bei 215° schmelzen, und der Analyse zufolge bestehen aus

Trimethylenphenylsulfoharnstoff $CS\begin{cases}NH.CH_2\\N(C_6H_5).CH_2\end{cases}CH_2$

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2S$		Gefunden
C	62.5	62.21 pCt.
H	6.25	6.60 »
S	16.66	16.66 »

Der Körper giebt mit Platin- und Quecksilberchlorid eine schwerlösliche gelbe resp. weisse Fällung.

Im Hinblick auf die drei Spaltungsproducte wird man den Zerfall des sulfocarbaminsauren Salzes, wie folgt, formuliren:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5NH.C_3H_6NH\\C_6H_5NH.C_3H_6NH_2,HS\end{matrix}\right\}CS = H_2S + \left.\begin{matrix}C_6H_5NH\\NH_2\end{matrix}\right\}C_3H_6 + CS\left\{\begin{matrix}NH\\N(C_6H_5\end{matrix}\right.\Big\}C_3H_6.$$

Die Zersetzung erfolgt jedoch durchaus nicht glatt, da nur geringe Mengen des Harnstoffs erhalten werden.

Es sei schliesslich erwähnt, dass der Versuch, denselben Harnstoff durch Erhitzen des rhodanwasserstoffsauren Trimethylenphenyldiamins zu erhalten, misslang.

Phenylsenföl und Trimethylenphenyldiamin.

1 g Trimethylenphenyldiamin wird in 15 ccm absoluten Alkohols gelöst, mit 2 g Phenylsenföl versetzt und auf dem Wasserbade gelinde 10 Minuten lang erwärmt. Nach einigen Stunden hat sich am Boden des Gefässes ein weisses Oel in reichlicher Menge angesammelt, das über Nacht in der Kälte zu schneeweissen Krystallen erstarrt. Der Körper lässt sich aus siedendem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt erhalten, die im Capillarrohr bei 138° erweichen und bei 144 bis 145° glatt schmelzen. Der Körper ist nach der Analyse der Trimethylentriphenyldisulfoharnstoff,

$$C_3H_6\left\{\begin{matrix}NH.CS.NHC_6H_5\\N(C_6H_5).CS.NHC_6H_5\end{matrix}\right.$$

Ber. für $C_{23}H_{24}N_4S_2$		Gefunden
C	65.71	66.12 pCt.
H	5.71	6.05 »
S	15.23	15.54 »
N	13.33	13.32 »

Kaliumcyanat und Trimethylenphenyldiaminchlorhydrat.

E. Fischer und Koch[1]) hatten durch Behandeln von Trimethylendiamin mit Aethylcarbonat den Trimethylenharnstoff erhalten. Ein gleicher Versuch mit dem Trimethylenphenyldiamin ergab ein braunes Oel, aus welchem eine charakterisirte Substanz nicht zu gewinnen war. Die Darstellung des Trimethylenphenylharnstoffs wurde daher auf einem anderen Wege angestrebt.

Eine Lösung des primären salzsauren Trimethylenphenyldiamins, $C_3H_6(NH_2)NHC_6H_5 . HCl$, welche durch Titration einer Lösung der Base (1 Mol.) mit Salzsäure bereitet war, wird mit 1 Mol. Kaliumcyanat versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Die verbleibende röthliche Krystallmasse wird fein gepulvert mit absolutem Alkohol extrahirt, wobei das gebildete Chlorkalium ungelöst zurückbleibt, und die Lösung filtrirt. Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Oel erstarrt nach kurzer Zeit zu einem röthlichen Harz, das aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung in rosa gefärbten, kugelförmig vereinigten Nadeln anschiesst. Dieselben schmelzen nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 96—98°. Die Analyse ergab, dass sich ein Anilidopropylharnstoff, $C_6H_5 . NH . C_3H_6 . NH . CO . NH_2$, gebildet hatte.

Ber. für $C_{10}H_{15}N_3O$		Gefunden
C	62.17	61.83 pCt.
H	7.77	8.14 »
N	21.76	21.53 »

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Er hat basische Eigenschaften, löst sich in Salzsäure, wird aber durch Alkalien nicht wieder ausgefällt.

Der neue Körper beginnt schon bei 120° unter Entwicklung von Ammoniak sich zu zersetzen. Um diese Zersetzung zu vervollständigen, wird der Körper in einem Reagenzglase im Schwefelsäurebade erhitzt, bis die Entwickelung von Ammoniak aufhört, wobei man die Temperatur bis auf 240° allmählich steigert. Das zurückbleibende Oel erstarrt beim Erkalten zu einem festen Krystallkuchen, welcher beim Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol schwach gelbliche Blättchen

[1]) E. Fischer und Koch, Ann. Chem. Pharm. 232, 224.

vom Schmp. 213—215° liefert. Den Analysen zufolge ist der Körper der erwartete Trimethylenphenylharnstoff,

$$CO<\begin{matrix}N(C_6H_5).CH_2\\NH\text{——}CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 15.90	15.72 pCt.

Die Substanz ist schwer löslich in heissem Wasser und wird aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Alkalien wieder ausgefällt.

---

180. L. Gattermann und W. Haussknecht: Untersuchungen über den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den drei mit Sicherheit festgestellten Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff ist gerade diejenige, welche in Folge ihrer auffallenden chemischen Eigenschaften das grösste Interesse darbietet, nämlich der selbstentzündliche, flüssige Phosphorwasserstoff, am wenigsten gründlich untersucht und seit der Entdeckung desselben durch Thénard, welche ins Jahr 1845 fällt, sind nur einige kurze Mittheilungen über diese Substanz veröffentlicht, trotzdem die seither in der Laboratoriumstechnik gemachten Fortschritte eine genauere Untersuchung wohl ermöglichten. So ist z. B. eine directe Analyse des flüssigen Phosphorwasserstoffs noch nicht ausgeführt und die Kenntniss der Zusammensetzung desselben gründet sich einzig auf eine ziemlich complicirt verlaufende und nach der von Thénard angewandten Methode nicht mit grosser Schärfe quantitativ verfolgbare Zersetzung des Körpers. Auch wichtige physikalische Constanten, wie Siedepunkt und specifisches Gewicht sind noch nicht ermittelt. Diese Mängel waren für uns die Veranlassung, den flüssigen Phosphorwasserstoff nach Möglichkeit einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und wir theilen im Nachfolgenden unsere diesbezüglichen Resultate mit.

Flüssiger Phosphorwasserstoff wird am zweckmässigsten nach der von Thénard herrührenden Methode, welche auch zur Entdeckung dieser Substanz führte, nämlich durch Eintragen von Phosphorcalcium in Wasser gewonnen. Da zur Erzielung einer guten Ausbeute man sich hierbei eines möglichst frisch bereiteten Phosphorcalciums bedienen muss, so sahen wir uns genöthigt, letzteres selbst darzustellen. Die bislang zur Gewinnung grösserer Mengen angewandte Methode bietet jedoch viele Unbequemlichkeiten dar. Man benöthigt bei derselben

eines Ofens mit besonders construirtem Rost, ferner eines hessischen Tiegels mit durchlöchertem Boden, in welchen der den Phosphor haltende Glaskolben eingekittet wird u. s. w. Ausserdem ist für den Fall des Zerplatzens des Letzteren ein durch die heftige Dampfentwicklung sehr belästigender Phosphorbrand nicht ausgeschlossen. Wir haben uns deshalb zunächst bemüht, die Darstellungsmethode des Phosphorcalciums mit einfacheren Hülfsmitteln ausführbar und gefahrloser zu gestalten und dies auf folgende Weise erreicht.

Darstellung von Phosphorcalcium.

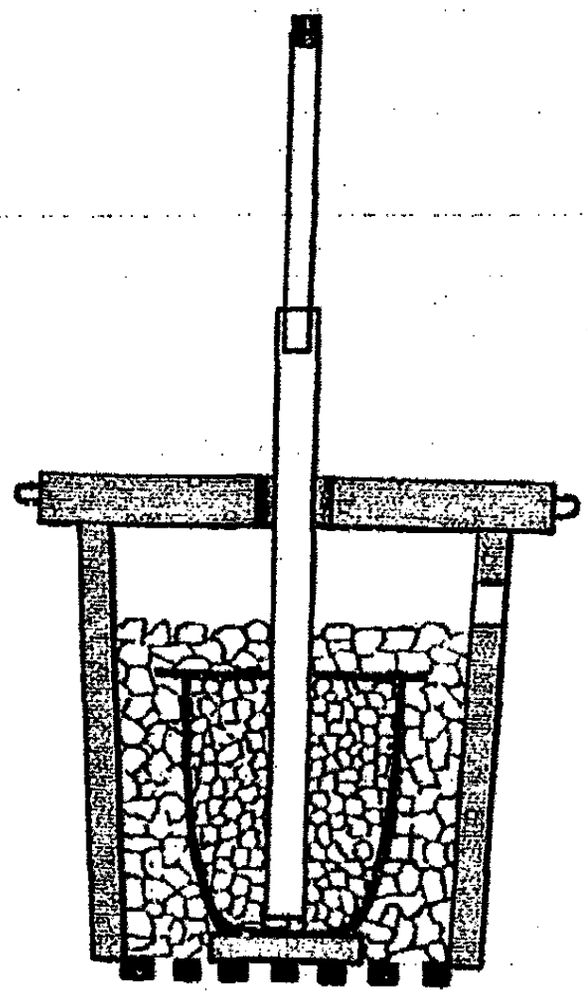
Auf den Rost eines gemauerten Ofens, wie er sich wohl in jedem Laboratorium vorfindet, stellt man mit Hülfe einer feuerfesten Unterlage einen hessischen Tiegel. In die Mitte desselben spannt man dann zunächst mit Hülfe einer Klammer ein starkwandiges eisernes Rohr, wie solches für Wasser- und Gasleitungen benutzt wird und dessen innerer Durchmesser so weit ist, dass man eine Phosphorstange bequem hineinwerfen kann. Damit sich diese nicht schon an der durch Wärmeleitung heiss gewordenen Mündung des Rohres entzündet, ist in das eiserne Rohr mit Hülfe von Asbestschnur eine nur wenig engere Glasröhre eingesetzt. Nachdem man zuvor Sorge getragen hat, dass das Ende der eisernen Röhre nicht auf dem Boden des Tiegels aufliegt, sondern etwa 2 cm darüber endet, füllt man den Tiegel mit haselnussgrossen Stücken von gewöhnlichem Maurerkalk. Der Tiegel wird dann mit einem eisernen Deckel, welcher in der Mitte eine runde Oeffnung für die Röhre besitzt, durch Holzkohlen zum Glühen erhitzt und schliesslich der Ofen durch einen feuerfesten Deckel, welcher aus zwei getrennten Hälften besteht, verschlossen. Die Dimensionen des von uns angewandten Apparates sind aus Fig. 1, welche in $^1/_{10}$ der natürlichen Grösse ausgeführt ist, zu ermessen.

Sobald der Tiegel glühend geworden ist beginnt man mit dem Eintragen des Phosphors. Gut abgetrocknete Stücke im Gewichte von circa 15 g werden mit Hülfe einer Tiegelzange in die Glasröhre hineingeworfen, indem man diese nach jedesmaligem Eintragen durch einen Kork wieder verschliesst. Ein zischendes Geräusch zeigt die Reaction zwischen dem Phosphor und dem Kalk an. Sollte beim Eintragen des ersten Stückes Phosphor dieses aus der Tiegelöffnung herausbrennen, so ist die Temperatur des Kalkes noch nicht hoch genug und hat man dann mit weiterem Eintragen noch einige Zeit zu warten, bis der Tiegel stärker erhitzt ist. Bei richtig geleiteter Operation darf während der ersten zwei Drittel der Zeitdauer keine Spur Phosphor aus dem Tiegel herausbrennen. Gegen Ende der Operation beginnt zunächst ein kleiner Theil des Phosphors an der Tiegelöffnung zu verbrennen, bis schliesslich eine continuirliche Verbrennung das Ende der Reaction anzeigt. Trägt man dafür Sorge, dass die Zugöffnung des Ofens stets

frei ist, so wird man durch die Phosphorsäuredämpfe nicht im mindesten belästigt.

Wir haben auf diese Weise in einer Operation circa 500 g Kalk verarbeitet, welche 350—400 g Phosphor verlangen. Das Eintragen des Phosphors kann ohne Unterbrechung erfolgen und dauert diese Operation circa 20—30 Minuten. Zur Erzielung eines möglichst wirksamen Phosphorcalciums hat es sich als vortheilhaft erwiesen, den Tiegel nicht zu hoch zu erhitzen. Bei heller Rothglut entsteht ein weniger gutes Product, als wenn man bei mittlerer

Fig. 1.



(1/10 natürl. Grösse.)

Rothglut arbeitet. Nachdem die Reaction beendet, nimmt man den noch glühenden Tiegel mit einer Tiegelzange aus dem Feuer heraus und lässt ihn erkalten, worauf man das Phosphorcalcium sofort in ein gut schliessendes Präparatenglas überfüllt. Das so erhaltene Product stellt eine äusserst harte, dunkle Masse dar, welche häufig in allen Regenbogenfarben angelaufen erscheint.

Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs.

Eingehende Vorschriften zur Gewinnung von flüssigem Phosphorwasserstoff aus Phosphorcalcium sind von dem Entdecker des ersteren sowie speciell für Vorlesungszwecke von A. W. Hofmann gegeben.

Beide Forscher leiten das durch Zersetzung des Phosphorcalciums mit Wasser erhaltene Gasgemisch durch verschieden construirte Condensationsvorrichtungen, welche von einer Kältemischung umgeben sind. Diese Anordnung des Versuches leidet jedoch, wenn es sich um Reinigung und Analyse des Präparates handelt, an verschiedenen Mängeln. So wird z. B. in der Kältemischung nicht nur Phosphorwasserstoff, sondern auch Wasserdampf condensirt, welch letzterer bei der niedrigen Temperatur zu einer Eisbildung Veranlassung giebt, die eine häufige, sehr lästige Verstopfung des Apparates im Gefolge hat. Ausserdem ist es nach den Thénard'schen Angaben sehr schwierig, nach der Hofmann'schen Anordnung unmöglich, sich bestimmte und abwägbare Mengen der Substanz zu quantitativen Versuchen zu verschaffen. Schliesslich wird man durch die undurchsichtige Kältemischung noch daran gehindert, zu beobachten, was in der Condensationsvorrichtung vor sich geht. Alle diese Mängel haben wir durch die im Nachfolgenden beschriebene Anordnung beseitigt. Wenn wir ausser der eigenartigen Condensationsvorrichtung eine eingehende Beschreibung des ganzen Verfahrens geben, so geschieht dies in der Ueberlegung, dass unser Verfahren vielleicht manchmal für Vorlesungszwecke zur Anwendung gelangen könnte.

Die Zersetzung des Phosphorcalciums nehmen wir in einer dreifach tubulirten Wulf'schen Flasche von circa 2 L Inhalt, welche zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt ist, vor. Durch den einen seitlichen Tubus führt eine Glasröhre, welche zum Einleiten des Wasserstoffs dient und dicht unter dem Wasserspiegel mündet. Der mittlere Tubus trägt ein Trichterrohr, circa 3 cm unter der Oberfläche des Wassers endigend, von 15 mm innerer Weite, welches zum Eintragen des Phosphorcalciums bestimmt ist. Der dritte Tubus trägt ein kurzschenkliges, rechtwinklig gebogenes Ableitungarohr. Aus diesem Entwicklungsgefässe treten die Gase nicht sofort in die Condensationsvorrichtung, sondern sie passiren zunächst ein leeres Reagensrohr, in welchem sich ein grosser Theil der mitgerissenen Wasserdämpfe condensirt. Es folgt dann das eigentliche Condensationsgefäss, welches aus einem oberen weiten Theile, zur Aufnahme des Korkes bestimmt, sowie aus einem unteren engeren Theile, worin sich der flüssige Phosphorwasserstoff ansammelt, besteht (siehe Fig. 2). Dieses Condensationsgefäss steht mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korkes in Verbindung mit zwei rechtwinklig gebogenen und unten schräg abgeschliffenen Glasröhren, von denen die eine die Gase zu-, die andere abführt, und welche gleichzeitig als Kühler wirken. Dieses Condensationsgefäss sammt Röhren umgeben wir nun nicht mit einer undurchsichtigen Kältemischung, sondern in einem grossen Glascylinder mit kaltem Wasser, in dessen oberen Schichten sich eine etwa 10 cm hohe

Schicht von Eisstücken befindet. Diese Kühlung genügt vollständig, um den grössten Theil des flüssigen Phosphorwasserstoffs zu condensiren, und sie gestattet, auch die Vorgänge im Innern des Apparates genau zu verfolgen. Die nicht condensirten Gase werden schliesslich in den Abzug geleitet, wo sie in Folge ihres Gehaltes an selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff mit der bekannten, charakteristischen Flamme verbrennen.

Die Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs wird nun in folgender Weise ausgeführt: Nachdem die Entwicklungsflasche mit circa 1½ L kalten Wassers gefüllt ist, wird dieselbe in ein noch nicht erwärmtes geräumiges Wasserbad gestellt und mit den übrigen Apparaten verbunden. Man leitet dann einen lebhaften Wasserstoffstrom durch den gesammten Apparat und erwärmt, sobald die Luft verdrängt ist, das Wasserbad auf 60°, bei welcher Temperatur man dasselbe während des ganzen Versuches hält. Inzwischen hat man das Phosphorcalcium zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, welche nun mit Hülfe eines Löffels in Portionen von circa 2 g durch die in dem mittleren Tubus befindliche Röhre in das Wasser eingetragen werden, nachdem man zuvor den Wasserstoffstrom abgestellt hat. Da die Stücke zuweilen in der Röhre hängen bleiben, so muss man einen starken Eisendraht in Bereitschaft halten, um sie mit demselben hinabzustossen. Das Eintragen des Phosphorcalciums darf nicht zu langsam erfolgen, damit die Gase der zersetzenden höheren Temperatur des Entwicklungsgefässes möglichst schnell entzogen werden. Am zweckmässigsten erwies es sich, 50 g Phosphorcalcium im Laufe von 15—20 Minuten in regelmässigen Intervallen einzutragen.

Sobald ein Viertel der Gesammtmenge eingetragen ist, beginnt die Condensation des Phosphorwasserstoffs. Man sieht, wie in dem vom Eis umgebenen oberen Theile der Condensationsröhren sich wasserhelle, stark lichtbrechende Oeltropfen condensiren, welche, ohne das Glas zu benetzen, in sehr charakteristischer Weise die Röhre hinunterrinnen, sich unten zu einem grossen Tropfen ansammeln, welcher, wenn er eine gewisse Grösse erreicht hat, in das eigentliche Ansammlungsgefäss fällt. Auch in der Ableitungsröhre findet noch eine, wenn auch geringere Condensation statt. Da sich bei der Kühltemperatur, welche wir anwenden, kein Eis bilden kann, so haben wir niemals unter einer Verstopfung unseres Apparates zu leiden gehabt. Wir erhielten so bei einer gut geleiteten Operation aus 50 g Phosphorcalcium 1—2 ccm völlig farblosen, wasserfreien, flüssigen Phosphorwasserstoff. Es sei darauf hingewiesen; dass die Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs möglichst bei Abschluss des directen Sonnenlichtes auszuführen ist, da sonst sehr leicht eine Zersetzung desselben in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff stattfindet. Die Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs lässt sich auch gleichzeitig mit der

Gewinnung der gasförmigen und grösserer Mengen der festen Verbindung vereinigen und gestaltet sich so zu einem instruktiven Vorlesungsversuche. Zu diesem Zwecke leitet man die aus der Condensationsvorrichtung entweichenden Gase zunächst durch einen geräumigen Kolben, in welchem sich concentrirte Salzsäure befindet. Da die Gase noch beträchtliche Mengen nicht condensirten, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs enthalten, so scheidet sich in Folge der Zersetzung des letzteren durch die Salzsäure fester Phosphorwasserstoff in Form eines schön gelben Niederschlages ab. Damit dieser die Zuleitungsröhre nicht verstopft, empfiehlt es sich, letztere an ihrem unteren Theil recht weit (ca. 2 cm) zu wählen. Um die Diffusion der Salzsäure in das Condensationsgefäss des flüssigen Phosphorwasserstoffs zu verhüten, was die sofortige Zersetzung desselben im Gefolge haben würde, schaltet man zweckmässig zwischen beide ein kleines Reagenzrohr, welches mit verdünntem Alkali gefüllt ist, ein. Auf die Wahl des auf dem Säurekolben befindlichen Ableitungsrohres muss besonderes Gewicht gelegt werden. Ein kleiner Theil des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs passirt nämlich unzersetzt die wässerige Salzsäure und zersetzt sich erst mit dem über demselben befindlichen Gas, was zur Folge hat, dass sich oberhalb der Flüssigkeit zarte, wollähnliche, gelbe Flocken von festem Phosphorwasserstoff abscheiden, welche leicht zur Verstopfung des Ableitungsrohres führen. Um dieses zu verhüten wandten wir ein T-Rohr von 12 mm innerer Weite an, dessen nach oben gerichteter Schenkel einen Stopfen trug, in welchem sich ein dünner Glasstab auf und ab bewegen liess. Wenn man mit diesem von Zeit zu Zeit die Mündung der Röhre von etwa angesammeltem festen Phosphorwasserstoff befreit, so ist man vor einer Verstopfung des Apparates vollkommen geschützt und haben wir bei unseren zahlreichen Versuchen niemals unter einer solchen zu leiden gehabt. Das Gas, welches aus dem Salzsäurekolben austritt, besteht zum grössten Theile aus gasförmigem, nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und kann in der bekannten Weise über Wasser aufgesammelt werden. Auf diese Weise kann man also alle drei Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff bequem und ohne jede Gefahr neben einander darstellen. Soll gezeigt werden, dass der Phosphorwasserstoff durch die Anwesenheit des flüssigen selbstentzündlich wird, so braucht man nur das Gas, wie es aus dem Condensationsgefäss entweicht, über Wasser aufzusammeln.

Analyse.

Eine directe Analyse des flüssigen Phosphorwasserstoffs ist noch nicht ausgeführt. Wenn wir diesem Körper die empirische Formel PH_3 zuschreiben, so gründet sich dieses allein auf folgenden Versuch Thénard's: Eine abgewogene Quantität der Substanz wurde in einer

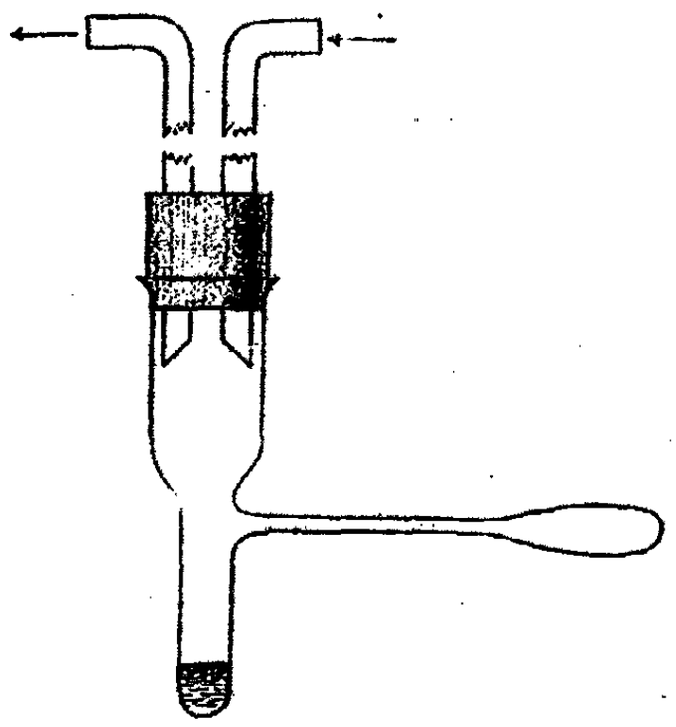
mit Quecksilber gefüllten, graduirten Röhre der Einwirkung der Sonnenstrahlen sowie der Wärme ausgesetzt. Der flüssige Phosphorwasserstoff zerfällt hierbei in die feste und gasförmige Verbindung, welche letztere dem Volumen nach bestimmt wurde, woraus sich zugleich auch das Gewicht derselben ergab. Die Differenz entsprach der Gewichtsmenge des nebenbei entstandenen festen Phosphorwasserstoffs. Da man die Zusammensetzung des gasförmigen und festen Phosphorwasserstoffs durch directe Analysen ermittelt hat, so konnte damit auch die Zusammensetzung resp. die Zersetzungsgleichung des flüssigen berechnet werden, welch' erstere sich zu PH_2 ergab, während letztere in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:

$$5\,PH_2 = 3\,PH_3 + P_2H$$

Wir haben uns nun bemüht, beide Bestandtheile der Substanz durch directe Analyse zu bestimmen, es ist uns dies jedoch nur für den Wasserstoff gelungen.

Wir mussten zu diesem Zwecke zunächst den Phosphorwasserstoff in ein zum Abwägen geeignetes Gefäss bringen. Da bei den Eigenschaften der Substanz ein Umgiessen natürlich unmöglich ist, so musste sich das Gefäss an dem Condensationsapparate selbst befinden. Wir liessen zu diesem Zwecke an den oberen Theil des engeren Gefässes eine dünnwandige Röhre von ca. 4 cm Länge anschmelzen, welche an ihrem anderen Ende zu einem länglichen Gefässe von etwa 1 ccm Inhalt erweitert ist (Fig 2). Hat sich eine für

Fig. 2.



($^1/_3$ natürl. Grösse.)

den Versuch genügende Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs angesammelt, so löst man das Condensationsgefäss sammt den beiden Leitungsröhren ab und bewirkt durch vorsichtiges Neigen desselben,

dass die gewünschte Quantität in das Wägegefäss hineinfliesst. Man spannt darauf den Apparat in eine Klammer ein, erwärmt die capillare Röhre etwa 2 cm oberhalb des weiteren Gefässes mit der Stichflamme eines Gebläses und zieht, indem man jenes mit einer Pincette fasst, die Röhre zu einer äusserst dünnen Capillare aus, die man schliesslich zuschmilzt. Der flüssige Phosphorwasserstoff kann auf diese Weise zur Wägung gebracht werden und dessen absolutes Gewicht lässt sich ermitteln, indem man nach Beendigung des Versuches das leere Gefäss zurückwiegt.

Trotz zahlreicher, mühevoller Versuche ist es uns nicht gelungen, in der auf die soeben beschriebene Weise vorbereiteten Substanz den Phosphor zu bestimmen. So brachten wir z. B. das Röhrchen in einen grossen Kolben, welcher etwas Wasser enthielt und sonst mit Kohlensäure gefüllt war, öffneten die Spitze durch Zerdrücken mit einem Glasstabe und hofften, der Phosphorwasserstoff solle sich allmählich in Folge langsamen Luftzutritts oxydiren. Wir kamen so jedoch nicht zum Ziele, da nichtselbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entwich. Wir leiteten darauf die sich hierbei entwickelnden Gase durch rauchende Salpetersäure, allein ebenfalls vergeblich, so dass wir schliesslich unser Vorhaben in Folge der grossen experimentellen Schwierigkeiten aufgaben. Eine genaue und sehr scharfe Bestimmung des Wasserstoffs konnten wir jedoch ausführen, indem wir die Substanz in der bekannten Weise im offenen Rohre mit Bleichromat verbrannten. Ein schwerschmelzbares Verbrennungsrohr, wie es zu organischen Elementaranalysen benutzt wird, wurde zu Dreiviertel der Länge mit grobkörnigem Bleichromat beschickt. Das nicht mit Bleichromat gefüllte Ende trug einen doppelt durchbohrten Stopfen, dessen eine Oeffnung ein Hahnrohr, dessen andere einen leicht beweglichen Glasstab trug, welcher im Innern der Röhre kurz rechtwinklig umgebogen war. Um das Bleichromat völlig von Wasser zu befreien, wurde dasselbe in einem Kohlensäurestrom so lange ausgeglüht, bis an dem vorderen Theil der Röhre sich kein Wasser mehr condensirte. Dieser wurde darauf in der üblichen Weise mit Hülfe eines durchbohrten Stopfens mit einem gewogenen Chlorcalciumrohr verbunden und darauf in den hinteren kalten Theil der Röhre das mit Phosphorwasserstoff gefüllte Röhrchen unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure, mit der capillaren Spitze nach vorn gerichtet, hineingeschoben. Letztere wurde nun mit Hülfe des Glasstabes in der Röhre selbst abgebrochen und waren auf diese Weise Fehlerquellen wie Wassergehalt des Chromates oder Substanzverlust völlig ausgeschlossen. Durch vorsichtiges Anwärmen mit heissen Kacheln kann man nun leicht erreichen, dass der gesammte Phosphorwasserstoff aus dem Röhrchen herausdestillirt. Derselbe verbrennt jedoch nicht sofort, sondern er zersetzt sich an den wärmeren Theilen der

Röhre zunächst in gasförmigen und festen, von denen der erstere durch das Bleichromat sofort verbrannt wird, während letzterer sich in Form eines schön citronengelben Anfluges an den Glaswandungen absetzt. Um auch ihn zu verbrennen, muss man unter Bedeckung mit Kacheln die Röhre sehr stark erhitzen, wobei der feste Phosphorwasserstoff dann vollständig verschwindet. Nach beendigter Verbrennung wird das Chlorcalciumrohr, nachdem man die in ihm befindliche Kohlensäure durch Luft verdrängt hat, sowie das vorher den flüssigen Phosphorwasserstoff haltende, jetzt leere Röhrchen sammt der abgebrochenen Spitze gewogen und so lässt sich der Wasserstoffgehalt berechnen.

Unser Versuch ergab die folgenden Werthe:

0.1558 g Substanz gaben 0.0856 g Wasser.

	Ber. für PH_2	Gefunden
H	6.06	6.104 pCt.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Natur der Substanz es verlangt, die Analyse in dem Strome eines indifferenten Gases auszuführen. Würde man das Verbrennungsrohr mit Luft angefüllt lassen, so würde beim Oeffnen des Gefässes ein Theil der Substanz bereits an der Mündung desselben mit Hülfe der Luft verbrennen. Die hierbei gebildete Phosphorsäure würde mit dem gleichzeitig entstehenden Wasser zu hydratischer Phosphorsäure zusammentreten, was in Anbetracht der Nichtflüchtigkeit derselben zu einem Verluste an Wasserstoff führen würde.

Zersetzung durch das Licht.

Wie bereits oben mitgetheilt, wurde die Zusammensetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs von Thénard dadurch erwiesen, dass er die Quantität gasförmigen Phosphorwasserstoffs ermittelte, welche eine bestimmte Quantität des ersteren bei der Belichtung entwickelte. Seine Versuchsanordnung gestattete ihm nicht, gleichzeitig auch das durch die Waage in noch genauerem Grade zu bestimmende zweite Zersetzungsproduct, den festen Phosphorwasserstoff zu bestimmen. Es schien uns deshalb wünschenswerth, den Thénard'schen Versuch dadurch zu ergänzen, dass wir zunächst die bei der Zersetzung im Lichte entstehende Quantität des letzteren ermittelten.

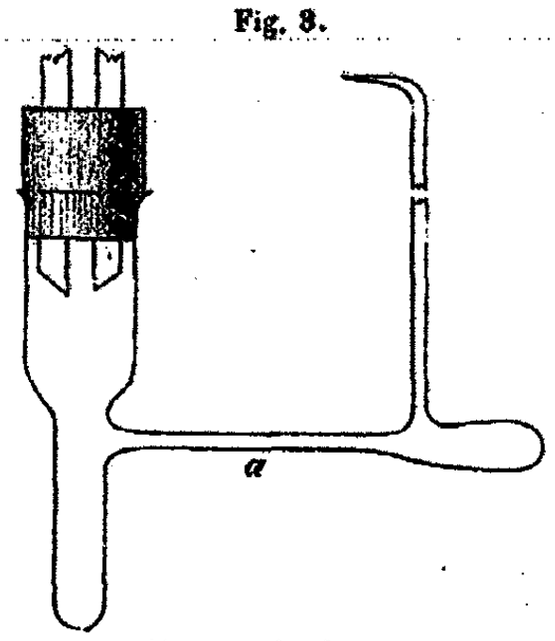
Wir benutzten zu diesem Versuche wiederum den bei Gelegenheit der Analyse angewandten Condensationsapparat, nur war noch an den oberen Theil des Wägegefässes ein enges Glasrohr angeschmolzen, welches an seinem Ende kurz rechtwinklig umgebogen und zu einer äusserst feinen Spitze ausgezogen war (Fig. 3). Damit dieses Rohr durch die in dem Kühlgefässe schwimmenden Eisstücke nicht zerbrochen werden konnte, wurde vor dem Eintauchen ein starkwandiges Glasrohr darüber gestülpt. Nachdem das Wägegefäss in

der oben beschriebenen Weise mit der erforderlichen Quantität des flüssigen Phosphorwasserstoffs angefüllt war, wurde die Verbindungsröhre bei *a* abgeschmolzen und das Gewicht der kleinen Retorte bestimmt.

Die capillare Spitze der Ableitungsröhre, welche bereits vorher mit einem Feilstrich versehen war, wurde dann unter Quecksilber abgebrochen und der kleine Apparat dem Lichte ausgesetzt.

Damit der flüssige Phosphorwasserstoff nicht unzersetzt verdampfen konnte, wurde die Ableitungsröhre während der Versuche einige Centimeter unter der Quecksilberoberfläche belassen. Da wir bei Anstellung dieses ersten Versuches durch helles, sonniges Wetter begünstigt wurden, so war nach $1^1/_2$ Tagen keine Flüssigkeit in dem Apparate mehr zu bemerken, sondern derselbe war mit einem festen, gelben Körper erfüllt. Das Gefäss wurde darauf gewogen, dann vorsichtig

Fig. 8.



($^1/_3$ natürl. Grösse.)

mit einer guten Feile unter Vermeidung von Verlust an Glassplittern zerschnitten und nach vollkommener Reinigung wiederum gewogen.

Die drei ausgeführten Wägungen ergaben somit die Menge des angewandten flüssigen Phosphorwasseretoffs, sowie die der bei der Zersetzung erhaltenen festen Verbindung. Wir erhielten so aus 0.2228 g flüssiger Verbindung 0.0854 g festen Phosphorwasserstoff = 38.33 pCt. des angewandten flüssigen, während die bereits oben mitgetheilte Thénard'sche Gleichung theoretisch 38.18 pCt. verlangt. Es liegt damit wiederum eine weitere Bestätigung der Formel des flüssigen Phosphorwasserstoffs vor.

Nach diesem Ergebnisse erschien es uns weiterhin wünschenswerth, eine gleichzeitige Bestimmung beider Zersetzungsproducte auszuführen, zumal durch eine messende Beobachtung des Gasvolumens ein Schluss auf die Schnelligkeit der Zersetzung gezogen werden konnte. Wir bedienten uns hierbei des gleichen Apparates wie soeben

beschrieben, nur öffneten wir die capillare Spitze unter einer mit Quecksilber gefüllten Röhre, was sich durch einen Druck gegen die innere Röhrenwandung leicht erreichen lässt. Während dieser Operation stieg sofort eine Gasblase von mehreren Cubikcentimetern auf, so dass bereits während des Abwägens die Zersetzung ihren Anfang genommen haben musste. Es trat dann eine regelmässige Gasentwicklung ein, und nach einer halben Stunde hatten sich etwa 20 ccm Gas angesammelt. Charakteristisch für diese Zersetzung ist es, dass man anfänglich aus der noch unzersetzten Flüssigkeit keine Gasblasen aufsteigen sieht; die Zersetzung muss also von der Oberfläche aus stattfinden. Erst gegen Ende des Versuches fängt die Flüssigkeit an Blasen zu entlassen. Nach 3—4 Stunden war das Volumen auf ca. 80—90 ccm gestiegen und von nun liess die Entwicklung nach. Da bei Anstellung dieses Versuches gerade längere Zeit trübes, dunkles Wetter herrschte und nach Verlauf von zwei Tagen noch eine, wenn auch nur schwache aber continuirliche Gasentwicklung zu constatiren war, so entschlossen wir uns, unseren Versuch zu verändern und uns nur auf die Messung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs zu beschränken. Wir erhitzten deshalb zur Beschleunigung der Zersetzung das kleine Gefässchen ganz schwach. Es destillirte hierbei flüssiger Phosphorwasserstoff in die Ableitungsröhre und wurde, da dieselbe sehr eng war, in die Quecksilberröhre geführt. Da derselbe hier nicht mehr wie in dem ursprünglichen Gefäss durch den festen Phosphorwasserstoff umhüllt war, sondern der Wirkung des Lichtes eine grosse Oberfläche darbot, so fand unter diesen Umständen eine sehr schnelle Zersetzung statt und das Volumen wurde nach einigen Stunden constant. Bei diesem Versuche erhielten wir aus 0.2127 g flüssigem Phosphorwasserstoff 116 ccm des gasförmigen bei 11° C. und 583 mm Druck, was 61.28 pCt. des angewandten flüssigen entspricht, während Thénard's Zersetzungsgleichung 61.82 pCt. verlangt. Der Thénard'sche Versuch ist damit bestätigt.

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch die allmählichen Veränderungen des flüssigen Phosphorwasserstoffs bei seiner Zersetzung beobachtet. Die anfangs vollkommen farblose, durchsichtige Flüssigkeit war nach dem Verlauf der ersten halben Stunde hellgelb geworden, hatte aber keinen festen Phosphorwasserstoff ausgeschieden. Da sich während dieser Zeit bereits eine beträchtliche Menge des gasförmigen angesammelt hatte und daher auch fester entstanden sein musste, so folgt daraus, dass letzterer in dem flüssigen löslich sein muss. Diese Annahme wird noch durch die folgenden Beobachtungen bestätigt. Beim Abschmelzen der Wägegefässe ereignet es sich manchmal, dass in der Verbindungsröhre ein Tröpfchen der flüssigen Verbindung hängen bleibt, welches in Folge der Erwärmung beim Abschmelzen sich unter Abscheidung eines Anfluges von festem

Phosphorwasserstoff zersetzt. Bringt man nach dem Erkalten des Gläschens den flüssigen mit dem festen in Berührung, so verschwindet der Fleck, indem er aufgelöst wird. — Nach Verlauf von mehreren (3—4 Stunden) ist die Flüssigkeit intensiv gelb gefärbt und nun beginnen sich feste Flocken eines gelben Niederschlages abzuscheiden. Dieselben vermehren sich fortwährend und nach wiederum einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit in eine gelbe, amorphe Masse übergegangen, welche allerdings, wie bereits erwähnt, noch kleine Mengen der unzersetzten Flüssigkeit eingeschlossen hält.

Wir wollen an dieser Stelle nicht unerwähnt lassen, dass in Folge der leichten Zersetzbarkeit zugeschmolzene Gefässe mit flüssigem Phosphorwasserstoff nicht lange aufbewahrt werden dürfen, sondern dass man möglichst bald nach dem Zuschmelzen den bezüglichen Versuch anstellen muss. Zum Beweis sei ein kleines Erlebniss mitgetheilt. Wir hatten uns zu einem quantitativen Versuch etwa 0.2 g der Substanz in ein Röhrchen eingeschmolzen. Durch ein Missgeschick wurden wir an der Ausführung unseres Versuches verhindert und konnten deshalb mit der Substanz nichts anfangen. Wir liessen daher das Gefässchen ruhig längere Zeit stehen. Als wir dasselbe nach einigen Stunden wieder betrachteten, war die Flüssigkeit durch einen festen gelben Körper ersetzt. Da wir zu dieser Zeit die soeben beschriebenen Versuche noch nicht ausgeführt hatten und keine Ahnung davon hatten, welch' ungeheurer Druck in einem solchen Gefässe sein muss, so nahmen wir keinen Anstand, die capillare Spitze mit einer Zange zu zerdrücken. Die Wirkung war eine überraschende. Unter lebhafter Feuererscheinung ertönte ein Knall fast wie ein Kanonenschuss und von einer Intensität, wie wir ihn bei chemischen Versuchen noch nicht gehört haben. Erst nach längerer Zeit erfreuten wir uns unseres Gehöres wieder. Das Röhrchen war natürlich als staubfeines Pulver in alle Winde zerstreut. Aus den soeben mitgetheilten quantitativen Zersetzungsversuchen erklärt sich diese ungeheure Wirkung vollauf, denn in dem Gefäss, welches kaum 1 ccm Inhalt fasste, war ein Gasvolumen condensirt, welches bei normalem Drucke mehr als 100 ccm eingenommen hätte.

Es folgt daraus, dass die zugeschmolzenen Röhren möglichst bald wieder geöffnet werden müssen. Eine nothwendige Bedingung für diese Versuche ist demnach Schnelligkeit des Arbeitens. In Folge dessen ist es auch einem Einzelnen nicht allein möglich, derartige Experimente anzustellen, sondern ein gemeinsames, gegenseitiges in die Hände Arbeiten ist dringende Forderung.

Versuche, die Dampfdichte zu bestimmen.

In der Literatur finden sich bereits Angaben über die Dampfdichte des flüssigen Phosphorwasserstoffs, welche von Croullebois

(*Compt. rend.* 78, 496) nach einer von ihm aufgefundenen Methode als der Formel P_2H_4 entsprechend gefunden wurde. Croullebois hat jedoch in seiner Mittheilung weder die von ihm erhaltenen Originalzahlen noch die Art der Anstellung des Versuches mitgetheilt, was bei einem so schwierig zu behandelnden Körper doch wünschenswerth erscheint.

Leider sind unsere zahlreichen und mühevollen Versuche in dieser Richtung nicht von Erfolg gewesen. Wir bedienten uns zu unseren Versuchen der V. Meyer'schen Gasverdrängungsmethode, und zwar füllten wir den Apparat mit sorgfältig getrocknetem Wasserstoff an. Als Heizflüssigkeit wandten wir bei unseren ersten Versuchen Benzol an. Die Einführung der Substanz geschah in der Weise, dass wir ein zu einer äusserst feinen Spitze ausgezogenes Röhrchen, wie es bereits für die directe Analyse angewendet wurde, mit der Spitze nach unten in die Birne des Apparates warfen. Die capillare Spitze brach hierbei ab, und durch den Druck des über dem flüssigen Phosphorwasserstoff befindlichen Gases wurde ersterer aus dem Röhrchen herausgedrängt und gelangte zur Verdampfung. Eine solche Dampfdichtebestimmung ist äusserst interessant zu beobachten. Zunächst scheint der flüssige Phosphorwasserstoff unzersetzt zu verdampfen, denn die ganze Birne ist mit farblosem Gase gefüllt; allein bereits nach einigen Momenten trübt sich der untere Theil und wird mit einem dichten Nebel angefüllt. Dieser gewinnt wieder einige Sekunden darauf Form, indem er sich zu gelben, Schneeflocken ähnlichen Gebilden verdichtet, welche dann wie ein Schneegestöber den Boden der Birne sowie das Glasgefässchen mit gelben Flocken bedecken. Es findet demnach eine tief greifende Zersetzung statt. Wir haben diese Zersetzung auf alle mögliche Weise zu verhindern gesucht, jedoch ohne Erfolg. So wandten wir z. B. eine niedriger siedende Heizflüssigkeit und zwar Jodäthyl an; allein auch so trat obige Zersetzung ein. Statt Wasserstoff füllten wir den Dampfdichteapparat mit sorgfältig dargestelltem Stickstoff; allein der Verlauf war der gleiche. Wir versuchten fernerhin auch die vor Kurzem von R. Demuth und V. Meyer beschriebene Methode der Dampfdichtebestimmung unterhalb des Siedepunktes. Auch hier trat bei Anwendung von Jodmethyl als Heizflüssigkeit die gleiche Zersetzung ein.

Nach unseren Versuchen erscheint es uns demnach unmöglich, mit Hülfe der von uns angewandten Methode die Dampfdichte des flüssigen Phosphorwasserstoffs zu bestimmen. Es scheint dies seinen Grund darin zu haben, dass, obwohl, wie unten gezeigt werden wird, die Substanz bei vorsichtigem Erhitzen fast ohne jede Zersetzung destillirt werden kann, sie das plötzliche Erhitzen vor allem bei Anwendung so kleiner Mengen, wie sie zu Dampfdichtebestimmungen erforderlich sind, nicht verträgt.

Auffallender Weise stimmt trotz dieser tiefgreifenden Zersetzung eine grosse Anzahl unserer Bestimmungen annähernd auf die Formel $P_2H_4 = 66$, indem wir sehr häufig Werthe wie 74, 73, 74,75, 77 erhielten. Diese Zahlen sind überraschend, da sie grösser als die theoretische Dampfdichte sind. Fände die Zersetzung nach der Thénard'schen Gleichung, die jetzt nach modernen Formeln geschrieben werden mag:

$$5P_2H_4 = P_4H_2 + 6PH_3$$
$$10\text{ Vol.} \qquad 12\text{ Vol.}$$

statt, so müsste man an Stelle der bei normaler Verdampfung zu erwartenden 10 Volumina deren 12, also ein zu grosses Volumen erhalten; die Dampfdichte müsste demnach kleiner ausfallen, während wir sie immer zu gross fanden. Wir vermögen diesen Widerspruch zur Zeit nicht zu erklären.

Lässt sich somit die Moleculargrösse durch die Dampfdichte nicht ermitteln, so sprechen doch die folgenden Erwägungen für die Formel P_2H_4: Dass die empirische Formel PH_2 ist, hat die Analyse mit Sicherheit ergeben. Es liegt nun zunächst der Gedanke nahe, dem flüssigen Phosphorwasserstoff diese einfachste Formel zuzuschreiben. Diese Annahme ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, da sie vielleicht bis zu einem gewissen Grade die ausserordentlich grosse Neigung des Körpers, sich zu oxydiren, zu erklären vermöchte. Allein die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften des flüssigen und gasförmigen Phosphorwassers spricht gegen dieselbe. Die zweite Möglichkeit, welche die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat, wäre die, dass das Molekül $\begin{matrix} PH_2 \\ \cdot \\ PH_2 \end{matrix}$ zusammengesetzt wäre. Diese Formel würde in Einklang mit den bezüglichen physikalischen Eigenschaften stehen. Eine Formel wie P_3H_6 oder überhaupt ein höheres Multiplum von PH_2 ist nicht möglich, wenn man den Phosphor dreiwerthig annimmt, da dann PH_2 ja ein einwerthiger Complex ist, der sich nur einmal mit seines Gleichen verbinden kann. Unter Annahme einer höheren Werthigkeit des Phosphors wären jene Formeln zwar zulässig; allein sie bieten sehr wenig Wahrscheinlichkeit dar. Die Frage nach der Moleculargrösse des flüssigen Phosphorwasserstoffs ist daher zur Zeit dahin zu beantworten, dass sie mit grosser Wahrscheinlichkeit der Formel P_2H_4 entspricht. Wir werden diese Frage nicht aus dem Auge verlieren und hoffen dieselbe durch veränderte Experimente beantworten zu können.

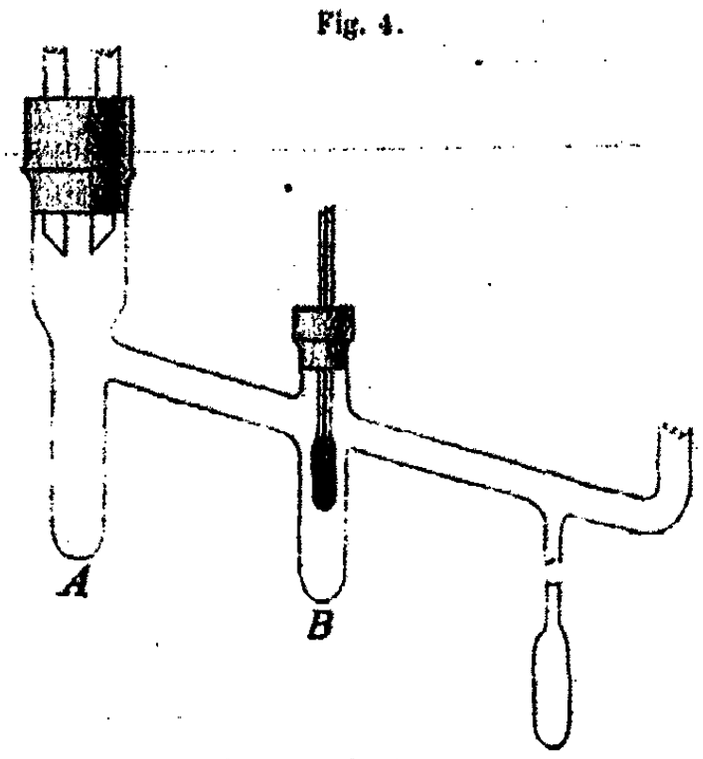
Siedepunkt.

Bezüglich des Siedepunktes findet sich in der Literatur die Angabe, dass derselbe zwischen 30 und 40° zu liegen scheine. Wir haben

denselben in der üblichen Weise bestimmt und zwar mit Hülfe des in Fig. 4 abgebildeten Apparates.

Zunächst wurden in der beschriebenen Weise in dem Gefässe *A* etwa 2 ccm der Substanz condensirt. Da Form und Dimensionen dieses Gefässes eine genaue Siedepunktsbestimmung nicht zulassen, ausserdem an den Wandungen desselben stets einige Wassertröpfchen anhaften, so wurde der Phosphorwasserstoff durch Neigen des Apparates in das Siedegefäss *B*, welches ein genaues Thermometer trägt, übergefüllt. Die Destillation muss sehr vorsichtig ausgeführt werden. Die Erhitzung wurde durch Eintauchen in heisses Wasser, welches sich in einer kleinen Krystallisirschaale befand, bewirkt. Auf diese Weise wird

Fig. 4.



(1/3 natürl. Grösse.)

jede Ueberhitzung vermieden und man kann selbst mit geringen Mengen genaue Siedepunktsbestimmungen ausführen. Bei unseren Versuchen hatte das Wasser eine Temperatur von circa 80°. Der Siedepunkt des Phosphorwasserstoffs wurde bei verschiedenen Versuchen bei einem Barometerstande von 735 mm bei 57—58° gefunden. Erhitzt man vorsichtig mit nicht zu heissem Wasser, so destillirt der Phosphorwasserstoff bis zum letzten Tropfen bei der angegebenen Temperatur über, ohne dass ein Rückstand hinterbleibt. Derselbe ist demnach eine völlig einheitliche Verbindung. Erhitzt man denselben jedoch, ohne ihn allmählich anzuwärmen, plötzlich mit siedendem Wasser, so destillirt zwar ein Theil ohne Zersetzung über, es hinterbleibt jedoch ein durch theilweise Zersetzung entstandener Rückstand von festem Phosphorwasserstoff.

Der destillirte Körper ist noch unbeständiger als der nicht destillirte; er entwickelt lebhaft Gas und es gelingt nur äusserst

schwierig, ihn in eine Röhre einzuschmelzen, aus welchem Grunde wir uns bei unseren quantitativen Versuchen auch stets des nicht destillirten bedient haben.

Specifisches Gewicht.

Auch das specifische Gewicht haben wir gleichzeitig bei verschiedenen der oben beschriebenen quantitativen Versuche ermittelt. Es wurde zu diesem Zwecke an dem Röhrchen, welches den flüssigen Phosphorwasserstoff enthielt, der Meniskus der Flüssigkeit durch einen schmalen Streifen gummirten Papieres oder auch durch einen Strich mit einem Diamanten scharf markirt. Nachdem das leere Röhrchen nach Beendigung des Versuches zurückgewogen war, wurde der obere enge Theil abgeschnitten und der untere bis zur Marke mit Wasser gefüllt, was mit Hülfe von Capillarröhren sehr leicht und scharf zu erreichen ist. Eine Wägung ergab so das Gewicht des gleichen Volumens Wasser. Unsere Versuche ergaben folgende Zahlenwerthe:

I. Gewicht des Phosphorwasserstoffs: 0.0895.
Gewicht des Wassers bei 16°: 0.0881.
Specifisches Gewicht = 1.016.

II. Gewicht des Phosphorwasserstoffs: 0.2127.
Gewicht des Wassers bei 12°: 0.2112.
Specifisches Gewicht = 1.007.

Das specifische Gewicht des flüssigen Phosphorwasserstoffs ist demnach ein wenig grösser als das des Wassers. Dieses Ergebniss wurde durch folgenden Versuch bestätigt. In dem Condensationsgefäss wurde etwa 1 ccm der Substanz mit 5 ccm Wasser versetzt. Im Anfang befand sich erstere als schwerer Tropfen unter dem Wasser. Sehr bald begann jedoch die Zersetzung, indem sich an dem oberen Theile des Tropfens ein kleines Gasbläschen ansammelte. Sobald dieses die Grösse einer Linse erreicht hatte genügte der dadurch hervorgerufene Auftrieb bereits, um den ganzen 1 ccm grossen Tropfen an die Oberfläche zu heben. Hier löste sich die Gasblase los und die Folge davon war, dass der Tropfen wiederum auf den Boden sank. Dies fortwährende Auf- und Absteigen wiederholte sich nun viele Male und dieses beweist, dass das specifische Gewicht in der That dem des Wassers annähernd gleich sein muss, da andernfalls ein so winziges Gasbläschen den grossen Tropfen nicht zu heben vermocht hätte.

Ausser den beschriebenen Versuchen haben wir mit flüssigem Phosphorwasserstoff noch eine Anzahl anderer Experimente angestellt, welche jedoch bis zur Zeit ohne Resultat geblieben sind. So lag in Anbetracht der Analogie, welche zwischen Phosphorwasserstoff

PH_2-PH_2 und Hydrazin NH_2-NH_2 besteht, der Gedanke nahe, dass ersterer wie letzteres mit Aldehyden und Ketonen reagiren könne. Wir haben derartige Versuche angestellt, bislang jedoch vergeblich.

Wir beschliessen diese Mittheilungen mit dem Hinweise, dass beim Arbeiten mit Phosphorwasserstoff eine Anzahl von Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht gelassen werden darf. Da durch brennenden Phosphor oder Phosphorwasserstoff hervorgerufene Brandwunden äusserst schwer heilen, so haben wir uns bei unseren Versuchen die Hände durch starke, dabei jedoch weiche lederne Stulpenhandschuhe geschützt. Das Abschmelzen der mit Phosphorwasserstoff gefüllten Röhrchen haben wir stets unter dem Schutze einer starken Glasscheibe ausgeführt. Dass solche zugeschmolzene Röhrchen nicht lange aufbewahrt werden dürfen, haben wir oben schon erwähnt. Dieselben dürfen ferner niemals mit der Hand, sondern nur mit Hülfe einer Pincette angefasst werden. Ferner muss es zur strengen Regel gemacht werden, dass nach Beendigung eines Versuches sämmtliche Theile des Apparates auf's sorgfältigste gereinigt werden und dass letzterer nicht etwa über Nacht im schmutzigen Zustande stehen bleibt. Durch eine nachträgliche Entwicklung von Phosphorwasserstoff oder durch Eindringen von Luft in den mit entzündlichem Gase noch gefüllten Apparat könnte sonst schweres Brandunglück herbeigeführt werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

181. L. Gattermann und A. Rossolymo: Eine Modification der Harnstoffchlorid-Synthese.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 2 Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit G. Schmidt, W. Hess und E. P. Harris eine Methode beschrieben, welche eine sehr glatt verlaufende Synthese aromatischer Carbonsäuren ermöglicht, und welche auf der Einwirkung des Harnstoffchlorids, $CO<^{Cl}_{NH_2}$, auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beruht. Wie bekannt, stellt man das Harnstoffchlorid durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak bei höherer Temperatur dar, und es ist demnach für die Ausführung obiger Reaction erforderlich, dass man sich im Besitze grösserer Mengen von flüssigem (condensirtem) Phosgen befindet. Da diese Substanz jedoch unter Umständen nicht zu jeder Zeit bei

der Hand sein dürfte, so erschien es uns wünschenswerth, die gleiche Synthese mit Umgehung des Phosgens ausführen zu können. Auch noch andere Gründe liessen eine derartige Modification als von practischem Interesse erscheinen. Handelt es sich z. B. um die schnelle Darstellung kleinerer Quantitäten aromatischer Monocarbonsäuren, so ist die für die Darstellung der dazu erforderlichen kleinen Menge von Harnstoffchlorid verwendete Mühe eine unverhältnissmässig grosse. Auch noch ein letzter Grund machte eine Vereinfachung der Methode wünschenswerth. Da die Reaction nämlich sehr glatt verläuft und die Säureamide, selbst wenn sie in nur kleinen Mengen vorliegen, leicht in vollkommen reinem Zustande gewonnen werden können, so schien die Methode auch zur sicheren Identificirung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen resp. Phenoläthern wohl anwendbar zu sein. Ein Weg, die Synthese ohne Anwendung des durch seine Einwirkung auf die Athmungsorgane so lästigen Phosgens auszuführen, war in dem Verhalten des Harnstoffchlorids bei der Verdampfung gegeben. Harnstoffchlorid lässt sich ohne Zersetzung destilliren, allein nur scheinbar; denn wie die Dampfdichtebestimmung ergab, ist das Moleculargewicht nur gleich der Hälfte des theoretisch verlangten. Es erklärt sich dies daraus, dass bei der Verdampfung eine Dissociation in Cyansäure und Salzsäure stattfindet. Indem sich diese beiden Componenten beim Abkühlen wieder zu dem ursprünglichen Harnstoffchlorid vereinigen, wird der Eindruck der scheinbar unzersetzten Verdampfung hervorgerufen. Es erschien deshalb wahrscheinlich, dass man denselben Effect wie mit fertigem Harnstoffchlorid auch mit einem Gemisch von Salzsäure und Cyansäure werde hervorrufen können. Unsere erste Aufgabe bestand demnach darin, die Cyansäure in möglichst einfacher Weise zu gewinnen, was sich ohne Schwierigkeit in folgender Weise erreichen lässt. Cyanursäure, welche käuflich zu haben und eine äusserst beständige Substanz ist, zerfällt bekanntlich beim vorsichtigen Erhitzen ziemlich glatt in 3 Moleküle Cyansäure. Wie zu erwarten, führten unsere Versuche zu dem Resultat, dass man in der That durch gleichzeitige Einwirkung von so entwickelter Cyansäure und Salzsäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in sehr glatter Weise und mit guter Ausbeute Säureamide gewinnt, und ist es uns auf diese Weise gelungen, die beiden oben angedeuteten Ziele zu erreichen, nämlich erstens in kürzester Zeit mässige Quantitäten von Monocarbonsäuren zu gewinnen und zweitens selbst sehr geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen resp. Phenoläthern durch Ueberführung in Säureamide zu erkennen. Zur Darstellung grosser Mengen jener Substanzen eignet sich diese Methode jedoch nicht und empfiehlt sich für diesen Zweck immer noch die Darstellung des fertigen Harnstoffchlorids nach der alten Methode.

Ausführung der Reaction.

Was zunächst die zur Synthese erforderliche Cyanursäure anbelangt, so haben wir dieselbe zum Theil selbst dargestellt, zum Theil käuflich bezogen. Zur Darstellung eignet sich zweckmässig die von Merz und Weith (diese Berichte XVI, 2894) beschriebene Methode, nach welcher zunächst durch Einwirkung von Brom auf rothes Blutlaugensalz Cyanurbromid dargestellt wird, welches bei der Zersetzung mit Wasser Cyanursäure liefert. Zu diesem Zwecke wurde rothes Blutlaugensalz mit Brom in einer Einschmelzröhre 5 Stunden lang auf 220° erhitzt, das überschüssige Brom von dem Cyanurbromid nach Möglichkeit abgegossen und letzteres durch Waschen mit Wasser völlig bromfrei gewonnen. Erhitzt man das so erhaltene Cyanurbromid mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130°, so erhält man sofort ziemlich reine Cyanursäure im krystallisirten Zustande, welche man durch nochmalige Krystallisation völlig rein gewinnt. Um die Synthese mit Hülfe der so erhaltenen Säure auszuführen, muss man letztere zunächst im völlig wasserfreien Zustande darstellen. Cyanursäure krystallisirt in zwei verschiedenen Formen; aus Wasser nämlich in krystallwasserhaltigem, aus Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreiem Zustande. Da die Krystallisation aus letzteren Säuren einige Uebelstände mit sich bringt, so empfiehlt es sich, zunächst die krystallwasserhaltige Säure darzustellen und diese dann zu entwässern. Die Anwendung völlig wasserfreier Säure ist erforderlich, da sich sonst die Cyansäure mit dem Wasser zu Kohlensäure und Ammoniak umsetzt:

$$CONH + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Die Entwässerung führt man zweckmässig in folgender Weise aus: Die zur Ausführung einer Synthese erforderliche Menge der wasserhaltigen Säure wurde zunächst fein verrieben und in einem nicht zu engen Reagenzrohre über der leuchtenden Flamme schwach erhitzt; es entweicht dann das Krystallwasser, welches sich an den kalten Theilen des Rohres condensirt und mit Hülfe von Filtrirpapier, welches man um einen starken Glasstab wickelt, entfernt wird. Bildet sich schliesslich kein Anflug von Wasser mehr, so ist die Substanz vollkommen entwässert. Je nachdem wir eine grössere oder kleinere Menge zersetzen wollten, nahmen wir das Erhitzen in einem Verbrennungsrohr oder in einer kleinen tubulirten Retorte vor. Im ersteren Falle beschickten wir ein nicht zu enges Verbrennungsrohr, welches auf der einen Seite zu einer engeren Röhre ausgezogen war, auf der andern Seite einen einfach durchbohrten Kork mit Zuleitungsrohr trug, mit der erforderlichen Menge Cyanursäure und erhitzten dasselbe auf einem Verbrennungsofen, bis sich die Cyanursäure zu verflüchtigen begann. Damit die so entstehende Cyansäure nicht zu lange der Einwirkung der hohen Temperatur ausgesetzt war,

leiteten wir während des Erhitzens einen langsamen Strom trockener Kohlensäure durch die Röhre. Der ausgezogene Theil derselben war mit Hülfe eines Kautschukschlauches mit einer weiten Röhre verbunden, welche die Cyansäure in das eigentliche Reactionsgemisch von Kohlenwasserstoff resp. Phenoläther und Aluminiumchlorid einleitete. Es erwies sich als zweckmässig, den Theil dieser Einleitungsröhre, welcher in das Reactionsgemisch eintauchte, zur Verhütung von Verstopfung möglichst weit zu wählen. Wie schon erwähnt, bedienten wir uns bei Anwendung kleinerer Mengen einer kleinen tubulirten Retorte, deren Hals umgebogen war, sodass man denselben direct zur Einleitung des Gases in das Reactionsgemisch benutzen konnte. Durch den Tubus der Retorte führte eine rechtwinklig gebogene Zuleitungsröhre, durch welche auch hier ein langsamer Kohlensäurestrom geleitet wurde. Das Erhitzen nahmen wir in diesem Falle anfangs mit schwach leuchtender und gegen Ende der Reaction, um die letzten Antheile der Cyanursäure zu verdampfen, mit entleuchteter Flamme vor. — So viel bezüglich der Entwicklung der Cyansäure.

Die eigentliche Synthese nahmen wir in einem weithalsigen Kolben vor. Derselbe trug einen dreifach durchbohrten Kork, durch dessen erste Bohrung die zum Einleiten der Cyansäure bestimmte Röhre ging, während durch die zweite die Zuleitungsröhre für das Salzsäuregas führte und schliesslich die letzte ein nicht zu enges Steigrohr trug, welches zur Condensation des zur Verdünnung angewandten Schwefelkohlenstoffs diente, da die Reaction zum Theil auf dem Wasserbade ausgeführt werden muss. Die Salzsäure stellten wir uns in einem gewöhnlichen Kipp'schen Apparate dar, der mit derben Stücken von geschmolzenem Salmiak und concentrirter Schwefelsäure beschickt war. Was die Mengenverhältnisse der zur Synthese erforderlichen Reactive anbelangt, so sind diese verschieden je nach dem Zwecke, zu welchem man die Operation ausführen will. Hat man z. B. einen Kohlenwasserstoff oder Phenoläther in grösserer Quantität zur Verfügung, so wendet man jene Substanzen der angewandten Cyanursäure gegenüber im grösseren Ueberschusse an, während wenn nur geringe Quantitäten jener Körper vorliegen und man diese möglichst volletändig in Säureamid überführen will, man dieselben mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und einen Ueberschuss von Cyanursäure anwendet. Das Aluminiumchlorid muss in möglichst fein pulverisirter Form angewandt werden und zwar am besten in einer der Cyanursäure etwa gleichen Gewichtsmenge. Die Operation selbst gestaltet sich folgendermassen: Man versetzt im ersten Falle den unverdünnten, im andern Falle den mit dem fünffachen Volumen an Schwefelkohlenstoff verdünnten Kohlenwasserstoff resp. Phenoläther mit dem Aluminiumchlorid, erwärmt schwach auf

dem Wasserbade und leitet dann unter häufigem Umschütteln sowohl die Cyansäure im Kohlensäurestrome, wie andererseits Salzsäure in langsamem Tempo durch das Reactionsgemisch. Hat sich die Cyanursäure vollständig verflüchtigt, so setzt man das Erwärmen noch kurze Zeit fort und giesst dann den unveränderten Kohlenwasserstoff resp. die Schwefelkohlenstofflösung von dem bald festen, bald zähflüssigen Reactionsproducte, welches aus Aluminiumdoppelverbindungen besteht, ab. Letzteres wird dann unter guter Kühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt, wobei sich der grösste Theil des Säureamids als in kaltem Wasser unlöslich abscheidet und durch Filtration gewonnen werden kann. Hat man nur geringe Substanzmengen angewendet, so findet häufig keine Abscheidung eines festen Körpers statt und man muss in diesem Falle die wässrige Flüssigkeit mit Aether, worin die Amide leicht löslich sind, ausschütteln. Der Aether hinterlässt dann nach dem Verdunsten das entstandene Säureamid. Die so erhaltenen Amide werden am zweckmässigsten aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und auf diese Weise bereits nach einmaliger Krystallisation in reinem Zustande gewonnen.

Benzol und Cyansäure.

Um die Anwendbarkeit der Reaction zu prüfen, haben wir die ersten Versuche mit Benzol angestellt. Wir wandten zu diesem Zwecke etwa 15 g Benzol an und versetzten diese in dem oben beschriebenen Apparate mit etwa 5 g fein zerriebenem Aluminiumchlorid. Die Retorte des Apparats wurde dann mit 5 g wasserfreier Cyanursäure beschickt und die Synthese in der oben ausführlich beschriebenen Weise ausgeführt. Das unveränderte Benzol wurde nach Beendigung der Reaction von dem darin unlöslichen Reactionsproduct abgegossen und letzteres mit Wasser zersetzt. Da sich hierbei nur wenig eines festen Körpers abschied, so extrahirten wir die gesammte Flüssigkeit mit Aether und gewannen durch Abdampfen desselben das bei der Reaction entstandene Benzamid. Auch hier zeigte sich wieder, was bereits bei der Einwirkung des fertigen Harnstoffchlorids sowie des Phenylcyanats auf Benzol beobachtet war, dass gerade mit dem einfachsten Kohlenwasserstoff die Reaction bei weitem schlechter gelingt, als mit den complicirter zusammengesetzten Homologen desselben, indem die Ausbeute an Amid hier weit hinter der bei anderen Kohlenwasserstoffen erhaltenen zurückblieb. Die auf diese Weise erhaltene Substanz wurde aus Wasser umkrystallisirt und so in Form von farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 128° erhalten und erwiesen sich diese, wie zu erwarten, als vollkommen identisch mit dem Benzamid. Um zu prüfen, ob auch kleinere Mengen von Benzol durch Ueberführung in Benzamid zu erkennen wären, wandten wir etwa 0.5 g Benzol an, verdünnten diese mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff, ver-

setzten mit 2 g pulverisirtem Aluminiumchlorid und leiteten die aus 2 g Cyanursäure sich entwickelnde Menge Cyansäure ein. Trotz der geringen Menge angewandten Benzols konnten wir aus dem Reactionsproduct in der oben beschriebenen Weise soviel Benzamid gewinnen, dass wir dasselbe mit Leichtigkeit aus Wasser umkrystallisiren und an seinem Schmelzpunkt erkennen konnten. Allein auch so verläuft die Reaction nicht so günstig wie bei den Homologen des Benzols.

Toluol und Cyansäure.

Auch beim Toluol stellten wir zwei Reihen von Versuchen an, indem wir einmal Toluol im Ueberschusse ohne Verdünnung und ein zweites Mal nur in geringer Menge unter Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff anwandten. Mit den gleichen Mengenverhältnissen wie beim Benzol erhielten wir im ersten Falle eine bei weitem bessere Ausbeute an Säureamid als beim Benzol selbst. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, welche den Schmelzpunkt 158° zeigen und sich als das Amid der Paratoluylsäure erwiesen. Wie zu erwarten, zeigte sich also auch hier die gleiche Gesetzmässigkeit bezüglich des Eintritts der $CONH_2$-Gruppe, welche bereits bei der Einwirkung des Phenylcyanats von Leuckart, sowie bei der Einwirkung des Harnstoffchlorids von dem Einen von uns beobachtet war, dass nämlich das zur Alkylgruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom substituirt wird. Bei einem zweiten Versuche wurde nur 0.5 g Toluol angewandt und dieses unter Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff bei Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse wie oben beim Benzol in Amid übergeführt. Auch aus dieser kleinen Quantität Toluol konnte eine genügende Menge Amid gewonnen werden, um dasselbe durch Umkrystallisiren in vollkommen reinem Zustande zu erhalten und an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen.

Aethylbenzol und Cyansäure.

Das noch nicht bekannte Amid der *p*-Aethylbenzoësäure haben wir ebenfalls mit Hülfe von Cyansäure synthetisch dargestellt. In der schon wiederholt beschriebenen Weise erhielten wir aus Aethylbenzol ein Säureamid, welches in heissem Wasser ziemlich schwer löslich war und daraus in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 115—116° krystallisirte. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0.0981 g Substanz gaben bei 747 mm Barometerstand und 17° Temperatur 7.5 ccm feuchten Stickstoff.

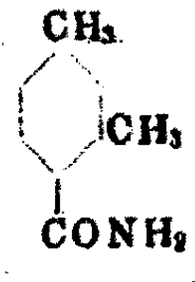
Ber. für $C_6H_4C_2H_5.CONH_2$		Gefunden
N	9.49	9.19 pCt.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali resultirte eine Aethylbenzoësäure, welche sich durch ihren Schmelzpunkt von 112° als mit

p-Aethylbenzoësäure identisch erwies. Bei dieser Gelegenheit sei eines Versuches erwähnt, welcher die Anwendung der Cyansäuremethode deutlich illustrirt. Es war uns nämlich eine Fraction von Theerkohlenwasserstoffen übergeben, welche den Siedepunkt des Aethylbenzols besass, und zwar lag aus verschiedenen Gründen die Vermuthung nahe, dass entgegen unseren jetzigen Anschauungen über die Theerkohlenwasserstoffe diese Fraction zum grössten Theile wirklich aus Aethylbenzol bestehe. Eine Trennung desselben von den im Theer vorkommenden Xylolen erschien von vornherein aussichtslos, da die Siedepunkte beider zu nahe bei einander liegen. Um die Frage nach der Zusammensetzung der vorliegenden Fraction zu entscheiden, liessen wir, ohne mit Schwefelkohlenstoff zu verdünnen, Cyansäure darauf einwirken. Wir erhielten auf diese Weise ein Amid, welches sich durch seinen Schmelzpunkt als das unten zu beschreibende *m*-Xylylsäureamid erwies. Die von dem Reactionsgemisch abgegossenen unveränderten Kohlenwasserstoffe wurden wieder in der gleichen Weise mit Cyansäure behandelt und erhielten wir auch jetzt das gleiche Amid. Als die unveränderten Rückstände schliesslich unter Schwefelkohlenstoffverdünnung immer wieder von neuem mit Cyansäure behandelt wurden, erhielten wir zuletzt in äusserst geringer Menge ein Reactionsproduct, dessen Schmelzpunkt annähernd dem des Aethylbenzamids gleichkam, sodass die uns vorliegende Fraction zum weitaus grössten Theile aus *m*-Xylol bestand, dem möglicherweise eine geringe Quantität von Aethylbenzol beigemengt war.

m-Xylol und Cyansäure.

Unter Anwendung von 1 g *m*-Xylol, 3 g Cyanursäure und 1 g Aluminiumchlorid erhielten wir in guter Ausbeute ein Amid, welches aus Wasser in prächtigen Nadeln, die zum Theil eine Länge von 6 cm hatten, krystallisirte. Der Schmelzpunkt der krystallisirten Substanz, deren Gewicht 0.7 g betrug, lag bei 178—179° und war demnach auch hier in Uebereinstimmung mit den Resultaten, die bei Einwirkung des fertigen Harnstoffchlorides erhalten waren, das Amid der *m*-Xylylsäure entstanden, indem die $CO.NH_2$-Gruppe eines der beiden gleichwerthigen Parawasserstoffatome substituirt hatte:



Da wir uns so überzeugt hatten, dass in allen beschriebenen Fällen die Reaction genau so verläuft, wie unter Anwendung des

fertigen Harnstoffchlorids, so haben wir die Reaction bei den höheren Homologen nicht genauer untersucht, sondern uns nur durch einige Vorversuche überzeugt, dass sie auch hier in ganz normaler Weise eintritt. Wir gingen dann zu den Phenoläthern über, und auch hier machten wir dieselbe Beobachtung, welche bereits bei der Anwendung des Harnstoffchlorids selbst gemacht ist, dass nämlich die Phenoläther bei weitem leichter reagiren als die Kohlenwasserstoffe. Auch hier traten bei der Reaction, wie dies bereits von G. Schmidt und Hess beobachtet war, prächtig rothe, resp. blaue Färbungen der Schwefelkohlenstofflösungen auf.

Anisol und Cyansäure.

Die Reaction wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie bei Kohlenwasserstoffen. Als wir bei einem ersten Versuche das Anisol im Ueberschusse anwandten, kam die Ausbeute an Säureamid der von der angewandten Cyansäure aus berechneten theoretischen gleich. Wir erhielten ein Amid, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich war und in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 162—163° krystallisirt. Es bestätigte sich also hier wiederum, dass die Angabe von Henry, welcher den Schmelzpunkt des Anisamids bei 137—138° liegend anführt, unrichtig ist. Also auch hier ist, wie zu erwarten, das Parawasserstoffatom substituirt.

Phenetol und Cyansäure.

Aus 1 g Phenetol, welches mit angefähr 10 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt wurde, 3 g Cyanursäure und 3 g Aluminiumchlorid erhielten wir eine beträchtliche Menge Säureamid, welche annähernd der theoretischen gleichkam. Dasselbe krystallisirte aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 201°. Es lag darin das Amid der Aethoxybenzoësäure vor. Da hier die Reaction so äusserst glatt verlief, so haben wir noch einen weiteren Versuch mit einer äusserst geringen Menge von Phenetol, nämlich mit 0.1 g angestellt. Aus dieser kleinen Quantität erhielten wir aber immerhin soviel Amid, dass wir dasselbe mit Leichtigkeit umkrystallisiren und durch seinen Schmelzpunkt identificiren konnten.

Nachdem so die Anwendbarkeit der Methode für die Reihe des Benzols nachgewiesen war, haben wir auch noch mit einigen mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, resp. Derivaten derselben die Reaction ausgeführt.

Naphtalin und Cyansäure.

In der bekannten Weise wurde Naphtalin in Schwefelkohlenstoff gelöst der Einwirkung der Cyansäure unterworfen. Auch hier schied sich aus dem Schwefelkohlenstoff ein festes Reactionsproduct ab,

welches in der üblichen Weise mit Wasser zersetzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Es resultirten so farblose Krystalle, welche sich durch ihren Schmelzpunkt 201—202° als das Amid der α-Naphtoësäure erwiesen. Also auch wird, wie bei der Einwirkung von fertigem Harnstoffchlorid das α-Wasserstoffatom substituirt. Die Ausbeute an Amid ist eine gute.

Acenaphten und Cyansäure.

Zur Anwendung kamen 1 g Acenaphten, 2 g Cyanursäure und 3 g Aluminiumchlorid. Wir erhielten hier ein Amid, welches in Uebereinstimmung mit den von Harris erhaltenen Resultaten den Schmelzpunkt 197—198° zeigte. Die Constitution dieses Körpers ist bislang nicht ermittelt und verweisen wir bezüglich derselben auf die Dissertation von Harris.

α-Naphtyläthyläther und Cyansäure.

Um auch für die von den höher molecularen Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Phenoläther die Brauchbarkeit der Reaction zu erweisen, liessen wir Cyansäure auf α-Naphtyläthyläther einwirken und erhielten so ein Amid, welches in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hess den Schmelzpunkt 143—144° zeigte. Auch hier ist die Ausbeute eine derartige, dass die Reaction selbst mit geringen Mengen des Aethers gelingt.

Schliesslich wollen wir noch einen Versuch beschreiben, den wir anstellten, um zu entscheiden, ob man auch in einem Gemische von Kohlenwasserstoffen die einzelnen Bestandtheile nachweisen könne. Es erschien dies um so leichter möglich, als die Cyansäure sowohl wie das Harnstoffchlorid selbst auf die verschiedenen Kohlenwasserstoffe verschieden leicht reagirt und es deshalb wahrscheinlich war, dass unter Anwendung einer ungenügenden Menge von Cyanursäure zunächst nur derjenige Kohlenwasserstoff reagirte, auf welchen die Cyansäure am leichtesten einwirkte. Wir verarbeiteten zu diesem Zwecke ein Gemisch von 1 g Toluol und 1 g *m*-Xylol und wandten an Cyanursäure nur diejenige Quantität an, welche theoretisch für die Ueberführung der Hälfte des Gemisches in Amid erforderlich war. Durch Zersetzung des Reactionsgemisches mit Wasser erhielten wir ein Product, welches nach einmaligem Umkrystallisiren sich als völlig einheitlich und sich durch seinen Schmelzpunkt 179° als das Amid der *m*-Xylylsäure erwies. Es wird also diesem Resultat zufolge das *m*-Xylol leichter angegriffen als das Toluol. Das von dem Reactionsproducte abgegossene, nicht angegriffene Kohlenwasserstoffgemisch bestand zum weitaus grössten Theile aus Toluol und konnte daraus in der bekannten Weise das *p*-Toluylsäureamid gewonnen werden. Es ist also damit erwiesen, dass, wenn Gemische von Kohlenwasser-

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

stoffen vorliegen, man mit Hülfe der Cyansäuremethode auch die einzelnen Bestandtheile desselben wohl erkennen kann.

Wir lassen schliesslich eine Tabelle folgen, welche einerseits die verschiedenen Kohlenwasserstoffe resp. Phenoläther und andererseits die Schmelzpunkte der nach der beschriebenen Methode daraus erhaltenen Säureamide enthält:

Kohlenwasserstoff resp. Phenoläther.	Schmelzpunkt des Säureamides.
Benzol	127°
Toluol	156°
o-Xylol	165°
m-Xylol	180°
p-Xylol	186°
Pseudocumol	200°
Durol	173°
Naphtalin	202°
Acenaphten	198°
Anisol	163°
Phenetol	202°
α-Naphtylmethyläther	234°
α-Naphtyläthyläther	244°
β-Naphtylmethyläther	186°
β-Naphtyläthyläther	161°

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

182. L. Gattermann, R. Ehrhardt und H. Maisch: Die Friedel-Crafts'sche Ketonsynthese bei Phenoläthern.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im 22. Bande dieser Berichte S. 1129 haben wir über einen abnormen Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaction berichtet, welcher bei der Einwirkung von Acetyl- und Propionylchlorid auf Anisol resp. Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eintrat, und wir haben bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass, wie Leuckart zuerst für das Phenylcyanat nachgewiesen und wie später der Eine von uns in Gemeinschaft mit seinen Schülern dies beim Harnstoffchlorid ausgearbeitet hat, auch die einfachen Säurechloride, in der gleichen Weise

wie mit Kohlenwasserstoffen, so auch mit Phenoläthern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in normaler Weise die Friedel-Crafts'sche Reaction eingehen und zwar in diesem Falle unter Bildung von Ketonen. Wir geben im Nachfolgenden die von uns in der erwähnten Richtung erzielten Resultate.

Ausführung der Reaction.

Wie sich überall zeigte, wo einerseits mit Kohlenwasserstoffen, andererseits mit Phenoläthern die Friedel-Crafts'sche Reaction ausgeführt wurde, dass nämlich die letzteren bei weitem leichter als erstere reagiren, so ergab sich dies auch wiederum in dem vorliegenden Falle und dementsprechend war die Ausbeute an Ketonen ohne Ausnahme eine sehr gute. Die Ausführung der Reaction gestaltet sich in allen Einzelfällen fast gleich, und zwar verfährt man am zweckmässigsten in folgender Weise. Von dem Phenoläther und Säurechlorid kamen in den meisten Fällen äquivalente Mengen zur Anwendung; nur bei leicht flüchtigen Chloriden, wie vor allem Acetylchlorid, erwies es sich zweckmässig, von diesem das anderthalb bis zweifache der theoretischen Menge anzuwenden. Als Verdünnungsmittel wurde in allen Fällen trockener Schwefelkohlenstoff angewandt, und zwar betrug dessen Volumen etwa das zwei- bis dreifache des eigentlichen Reactionsgemisches. In diese Mischung, welche sich in einem mit Steigrohr versehenen Kolben befand, wurde fein pulverisirtes Aluminiumchlorid allmählich eingetragen in einer Quantität, welche im Durchschnitt die anderthalb bis zweifache Gewichtsmenge des angewandten Phenoläthers betrug. In den meisten Fällen tritt die Reaction bereits in der Kälte ein, was man an einer lebhaften Entwickelung von Salzsäure erkennt. Ist dies nicht der Fall, so erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade und führt dann die Reaction, nachdem dieselbe einmal eingeleitet ist, in der Kälte durch. Es ist höchst charakteristisch für diese Reaction, dass die Schwefelkohlenstofflösungen in fast allen Fällen prächtig rothe, blaue oder grüne Färbungen annehmen. Ist alles Aluminiumchlorid eingetragen, so lässt man das Reactionsgemisch unter häufigem Umschütteln etwa eine Stunde stehen und erwärmt dasselbe schliesslich noch einige Minuten auf dem Wasserbade. Dasselbe besteht aus zwei Schichten, einer oberen schön gefärbten, welche aus Schwefelkohlenstoff besteht, der noch die geringe Menge von Säurechlorid und Phenoläther, welche sich der Reaction entzogen haben, gelöst enthält und einer unteren meist tiefschwarz gefärbten, bald zähflüssigen, bald halbfesten Masse, welche das eigentliche Reactionsproduct in Form von Aluminiumchloriddoppelverbindungen darstellt. Man giesst nun die Schwefelkohlenstoffschicht von der letzteren vorsichtig ab, was leicht auszuführen ist, wenn man das Gefäss gegen das Licht kehrt, und

wäscht die zurückbleibende Masse mehrere Male mit geringen Mengen Schwefelkohlenstoff aus. Indem man nun das Gefäss von aussen durch kaltes Wasser kühlt, spritzt man vorsichtig mit Hülfe einer Spritzflasche Wasser in dasselbe hinein. Ein lebhaftes Zischen, verbunden mit heftiger Dampfentwickelung zeigt die Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindungen an. Ist diese beendet, so scheidet sich das erhaltene Keton aus der wässrigen Flüssigkeit entweder zunächst in flüssiger Form oder auch in vielen Fällen sofort in krystallinischem Zustande ab. Um das reine Keton zu gewinnen braucht man im letzteren Falle die Krystalle nur zu filtriren, mit Wasser auszuwaschen und umzukrystallisiren, während es im ersteren Falle erforderlich ist, das flüssige Product mit Aether aufzunehmen, die ätherische Lösung zu trocknen, um nach Verdunstung des Aethers das Reactionsproduct entweder durch Destillation oder durch längeres Stehenlassen in krystallisirter Form zu gewinnen.

Anisol und Acetylchlorid.

Aus diesen zwei Substanzen resultirte ein Keton, welches sich bei der Reaction zunächst als dickes Oel abschied. Wie wir in unserer früheren Mittheilung bereits beschrieben haben, entsteht neben dem zu erwartenden normalen Keton noch ein zweites Product, welches wir als unsymmetrisches Dimethoxydiphenyläthylen erkannten. Da letzteres in kaltem Alkohol fast unlöslich ist, so lässt sich eine Trennung desselben von dem normalen Keton leicht dadurch erreichen, dass man das Gemisch mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, wobei sich der Aethylenkörper in farblosen Blättchen abscheidet, welche man durch Filtration von der alkoholischen Lösung des Ketons leicht trennen kann. Nachdem man durch Erwärmen auf dem Wasserbade den Alkohol verdampft hat, unterwirft man den Rückstand der fractionirten Destillation. Die zwischen 250 und 275° übergehende Fraction enthält das gesuchte Keton, und sie erstarrt beim Abkühlen zu prächtigen grossen Krystallen, welche in eine geringe Menge eines nicht erstarrenden Oels eingebettet sind. Um diese zwei Körper von einander zu trennen, presst man das Gemisch auf einer porösen Thonplatte ab und krystallisirt das Keton aus Aether aus. Da dasselbe in diesem Lösungsmittel schon in der Kälte ausserordentlich leicht löslich ist, so krystallisirt das Keton erst kurz vor der vollständigen Verdampfung des Aethers an der Luft aus, und zwar erhält man es so in grossen, derben tafelförmigen Krystallen, welche bei 38—39° schmelzen und bei 258° ohne Zersetzung sieden. Eine Analyse ergab, dass in der That das zu erwartende Acetylanisol vorlag.

0.2004 g Substanz gaben 0.5304 g Kohlensäure und 0.1232 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4<^{OCH_3}_{COCH_3}$		Gefunden
C	72.00	72.13 pCt.
H	6.66	6.82 »

Das Keton löst sich in den üblichen Lösungsmitteln bereits in der Kälte mit grosser Leichtigkeit auf und liefert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Wasseraustritt schön krystallisirende Derivate, die wir jedoch nicht näher untersucht haben.

Das Acetylanisol wie eine grosse Anzahl der noch zu beschreibenden Ketone ist dadurch ausgezeichnet, dass es mit concentrirten Mineralsäuren charakteristische Farbenreactionen giebt. Versetzt man das Keton mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich darin mit einer intensiv gelbrothen Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt jedoch das unveränderte Keton wieder aus. Trägt man dasselbe in kalte concentrirte Salpetersäure ein, so löst es sich darin mit prächtig fuchsinrother Farbe; verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein nur schwach gefärbtes Oel ab, welches zum grössten Theil aus unverändertem Keton besteht. Lässt man die Lösung jedoch längere Zeit stehen oder erwärmt sie schwach, so wird dieselbe missfarbig und man erhält beim Verdünnen mit Wasser einen festen Körper, welcher aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 139° krystallisirt. Dieser Körper, welcher noch zweckmässiger gewonnen wird, indem man das Keton in eine Mischung von 1 Theil Schwefelsäure und 10 Theilen concentrirter Salpetersäure unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade einträgt, gehört ohne Zweifel zu der von Hollemann näher studirten Klasse der Nitrosacyle. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat.

0.2151 g Substanz ergaben bei 18° C. und 747 mm Druck 15.3 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_6$		Gefunden
N	7.91	8.07 pCt.

Der Körper verhält sich genau wie die von Hollemann untersuchten Substanzen, indem er bei der Einwirkung von Kali Anissäure liefert. Da Hollemann die Untersuchung dieser Körperklasse sich vorbehalten hat, so haben wir auf eine nähere Untersuchung dieser Substanz verzichtet.

Zeigte die Bildung von Anissäure aus letzterem Körper schon, dass die Acetylgruppe das zur Methoxylgruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom substituirt hatte, so liess sich dies weiterhin durch directe Oxydation des Ketons mit Hülfe von Kaliumpermanganat erweisen. Wir erhielten hierbei eine Säure, welche sich durch ihren Schmelzpunkt von 185°, sowie durch ihre sonstigen Eigenschaften als Anissäure erwies. Die Acetylgruppe ist demnach in Analogie mit der Einwirkung von Phenylcyanat und Harnstoffchlorid auf Anisol in die

Parastellung getreten und dem Keton ist demnach die folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:

In der Literatur ist bereits ein Körper beschrieben, welcher die gleiche Constitution wie das von uns dargestellte Keton besitzen soll, und zwar wurde derselbe von Olivieri [1]) durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Anisaldehyd erhalten. Nach diesem Forscher soll das Acetylanisol ein bei 220 — 222° siedendes Oel sein, welches bei — 15° noch nicht erstarrt. Da der von uns dargestellte Körper ohne Zweifel rein ist und auch die oben angegebene Constitution sicher besitzt, so muss Olivieri entweder eine unreine Substanz unter Händen gehabt haben, oder wenn dieselbe rein war, so muss ihr eine andere Constitution zukommen.

Was das zweite Product der Einwirkung von Acetylchlorid auf Anisol anbelangt, so verweisen wir bezüglich derselben auf unsere oben citirte frühere Mittheilung.

Anisol und Propionylchlorid.

Zur Anwendung kamen 10 g Anisol, 10 g Propionylchlorid, das diesen beiden etwa gleiche Volumen Schwefelkohlenstoff und 12 g Aluminiumchlorid. Die Reaction ist bereits in der Kälte eine sehr lebhafte, und die Schwefelkohlenstofflösung nimmt eine braunrothe Färbung an, die in dünnen Schichten an Eosin erinnert. Im Gegensatz zu der Reaction mit Acetylchlorid ist hier das Hauptproduct der Reaction die bereits früher beschriebene Propylenverbindung. Um das normale Keton zu gewinnen, wird das bei der Zersetzung mit Wasser erhaltene Reactionsproduct, welches beim Abkühlen erstarrt, mit Alkohol versetzt, wobei das Keton in Lösung geht, während die Propylenverbindung in weissen Blättchen sich abscheidet. Durch Filtration gewinnt man eine alkoholische Lösung des ersteren, woraus man durch Verdampfen des Alkohols zunächst ein nicht erstarrendes Oel erhält. Unterwirft man dasselbe der Destillation, so geht die Hauptmenge zwischen 273 und 275° über und diese erstarrt bald zu schönen Krystallen. Um dieselben vollkommen rein zu gewinnen, lässt man die ätherische Lösung derselben langsam an der Luft verdunsten und erhält so farblose Tafeln, welche bei 27° schmelzen. Bei der Analyse ergaben:

0.1268 g Substanz 0.3388 g Kohlensäure und 0.0840 g Wasser.

[1]) Gazz. chim. ital. XIII, 275.

Ber. für $C_6H_4<^{OCH_3}_{CO.C_2H_5}$		Gefunden
C	73.17	72.87 pCt.
H	7.31	7.36 »

Dass in dem beschriebenen Körper wirklich ein normales Keton vorlag, wurde dadurch erwiesen, dass das Oxim desselben nach der neuerdings von K. Auwers [1]) in Vorschlag gebrachten Methode dargestellt wurde. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 67°. Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0.1968 g Substanz bei 747 mm Druck und 13° C. 12.9 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_6H_4<^{OCH_3}_{C=NOH.C_2H_5}$		Gefunden
N	7.82	7.63 pCt.

Da bei der Oxydation dieses Ketons Anissäure erhalten wurde, so ist die Propionylgruppe auch hier in die Parastellung zur Methoxylgruppe getreten.

Anisol und Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt in gleicher Weise wie die beiden vorher angewandten Chloride auf Anisol ein, nur empfiehlt es sich hier, die theoretische Menge an Benzoylchlorid anzuwenden. Ferner ist es bei der grösseren Trägheit des Benzoylchlorids zweckmässig, die Reaction zeitweise auf dem Wasserbade vorzunehmen. Das durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Reactionsproduct erstarrt entweder von selbst in einer Kältemischung und lässt sich in diesem Falle das Keton nach dem Abpressen auf porösem Thon durch Krystallisation aus Aether rein gewinnen, oder dasselbe bleibt unter Umständen flüssig und ist es dann erforderlich, dasselbe der Destillation zu unterwerfen. Die zwischen 300 bis 350° übergehende Fraction enthält dann das reine Keton, welches sehr bald erstarrt und in der soeben beschriebenen Weise gereinigt werden kann. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0.200 g; gefunden 0.5804 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4<^{OCH_3}_{COC_6H_5}$		Gefunden
C	79.24	79.14 pCt.
H	5.66	6.12 »

Dieses Keton ist in Aether sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in derben, messbaren Krystallen vom Schmelzpunkt 61—62°. Der gleiche Körper wurde bereits von Rennie [2]) durch Oxydation des *p*-Benzylphenylmethyläthers mit Kaliumpermanganat erhalten und

[1]) Diese Berichte XXII, 606.

[2]) Journ. chem. Soc. London 1882, 220.

es folgt aus dieser Darstellungsmethode, wie ja auch der Analogie nach zu erwarten war, dass auch die Benzoylgruppe in die Parastellung zur Methoxylgruppe getreten ist.

Phenetol und Acetylchlorid.

Die Reaction zwischen diesen beiden Substanzen wurde in gleicher Weise wie oben beim Anisol beschrieben herbeigeführt, auch waren die angewandten Mengenverhältnisse dieselben. Da auch hier neben dem eigentlichen Keton ein in Alkohol fast unlösliches Nebenproduct entsteht, so muss das Reactionsproduct zur Abscheidung desselben ebenfalls mit Alkohol versetzt werden. Bei der Destillation des Rohketons geht das reine Product oberhalb 260° über und erstarrt zu schönen farblosen Krystallen, welche aus Aether in Form sechsseitiger Tafeln vom Schmelzpunkt 60—61° erhalten werden. Bei der Analyse ergaben:

0.2012 g Substanz 0.5402 g Kohlensäure und 0.136 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{COCH_3}$		Gefunden
C	73.17	73.15 pCt.
H	7.31	7.51 »

Bei der Oxydation wurde *p*-Oxäthylbenzoësäure vom Schmp. 195° erhalten, so dass das Keton ebenfalls eine Paraverbindung darstellt.

Phenetol und Propionylchlorid.

Die Gewinnung des Propionylphenetols erfolgte in der oben beim Propionylanisol ausführlich beschriebenen Weise. Dieses Keton krystallisirt aus Aether in derben, farblosen Prismen, welche bei 30° schmelzen.

Bei der Analyse ergaben 0.1556 g Substanz 0.4224 g Kohlensäure und 0.1125 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{COC_2H_5}$		Gefunden
C	74.72	74.36 pCt.
H	7.92	8.03 »

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin resultirte ein Oxim, welches aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser in Form glänzend weisser Nadeln vom Schmp. 97° krystallisirte.

Die Stickstoffbestimmung ergab aus 0.1794 g Substanz bei 11° C. und 745 mm Druck 11.5 g feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{C=NOH\,.\,C_2H_5}$		Gefunden
N	7.25	7.49 pCt.

Dass die Propionylgruppe in die Parastellung getreten war, ergab sich durch die Oxydation des Ketons, wobei *p*-Oxäthylbenzoësäure

erhalten wurde. Auch hier entsteht in ziemlich beträchtlicher Menge neben dem normalen Keton die bereits früher beschriebene Propylenverbindung.

Phenetol und Isobutyrylchlorid.

Die angewandten Gewichtsmengen waren dieselben wie in den übrigen Fällen. Die Reaction verlief hier insofern etwas anders, als das Reactionsgemisch sich nicht in zwei Schichten trennte, sondern eine einheitliche Flüssigkeit darstellte, weshalb zunächst der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Nach dem vorsichtigen Zersetzen des Rückstandes mit Wasser wurde das abgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether auf dem Wasserbade verdampft. Die zurückbleibende braune Flüssigkeit schied, in der Kälte stehen gelassen, nach längerer Zeit Krystalle aus, welche, auf Thon abgepresst und aus wenig Aether umkrystallisirt, in grossen, farblosen Tafeln vom Schmp. 41° erhalten wurden.

Die Analyse aus 0.1660 g Substanz ergab 0.4556 g Kohlensäure und 0.1238 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{CO}.CH<^{CH_3}_{CH_3}$		Gefunden
C	75.00	74.85 pCt.
H	8.33	8.29 »

Die Ketonnatur dieses Körpers wurde wiederum durch die Darstellung des Oxims nachgewiesen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt dasselbe in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 110—111°.

Die Stickstoffbestimmung von 0.1456 g Substanz ergab bei 10° und 744 mm Druck 8.3 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{C=NOH}.CH<^{CH_3}_{CH_3}$		Gefunden
N	6.76	6.67 pCt.

Phenetol und Benzoylchlorid.

Das Benzoylphenetol, in der bereits mehrfach beschriebenen Weise erhalten, krystallisirt aus Eisessig in seidenglänzenden Blättchen, welche bei 38—39° schmelzen und oberhalb 300° ohne Zersetzung destilliren.

Bei der Analyse ergaben 0.1804 g Substanz 0.5244 g Kohlensäure und 0.0998 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{COC_6H_5}$		Gefunden
C	79.69	79.27 pCt.
H	6.19	6.15 »

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass auch dieses Keton die beiden Substituenten in der Parastellung zu einander enthält.

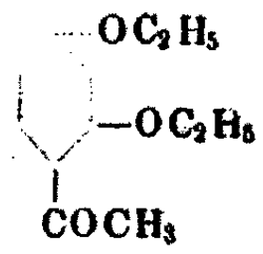
Resorcindiäthyläther und Acetylchlorid.

Die Versuche mit diesem Aether eines zweiwerthigen Phenols wurden unternommen, um zu prüfen, ob erstens diese Körper in der gleichen Weise mit Säurechloriden Ketone lieferten und zweitens, ob hierbei auch jene eigenthümlichen Alkylenverbindungen neben dem normalen Keton resultirten. Acetylchlorid reagirt mit Resorcindiäthyläther mit grosser Leichtigkeit und beim Zersetzen mit Wasser erhält man ein festes Reactionsproduct, welches schwach rosa gefärbt ist und aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurde. Beim Abkühlen der Lösung erhält man derbe Nadeln, die meistens schwach rosa gefärbt sind und deren Schmelzpunkt bei 67—68° liegt.

0.2388 g Substanz gaben 0.5904 g Kohlensäure und 0.1684 g Wasser.

Ber. für $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\COCH_3\end{cases}$		Gefunden
C	69.23	68.86 pCt.
H	7.69	8.00 »

Dieses Keton giebt mit concentrirter Salpetersäure ebenfalls eine charakteristische Farbenreaction und zwar eine prächtig grüne Färbung. Was die Constitution des Ketons anbelangt, so entspricht dieselbe, da die Parastellungen zu den beiden gleichwerthigen Aethoxylgruppen frei sind, aller Wahrscheinlichkeit nach der folgenden Formel:



Die Bildung einer Aethylenverbindung konnte auffallender Weise in diesem Falle nicht beobachtet werden.

Resorcindiäthyläther und Propionylchlorid.

Das aus diesen beiden Substanzen erhaltene normale Keton krystallisirt aus Aether in grossen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 76°.

Die Elementaranalyse ergab aus 0.1732 g Substanz 0.4466 g Kohlensäure und 0.1289 g Wasser.

Ber. für $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\COC_2H_5\end{cases}$		Gefunden
C	70.27	70.32 pCt.
H	8.10	8.27 »

Das Oxim dieses Ketons bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange farblose Nadeln vom Schmp. 133°.

Die Stickstoffbestimmung von 0.1974 g Substanz lieferte bei 19° und 744 mm Druck 10.8 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_8H_5{<}^{(OC_2H_5)_2}_{C=NOH.C_2H_5}$	Gefunden
N 5.91	6.15 pCt.

Da die Ausbeute an normalem Keton bei diesem Versuche eine recht befriedigende war — aus 10 g Resorcinäther erhielten wir 9 g des Ketons — die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Propionylgruppe also ziemlich leicht stattfinden muss, so war es überraschend, dass hier keine Spur der Propylenverbindung nachgewiesen werden konnte. Bezüglich der Constitution des Ketons gilt dasselbe, was oben von der entsprechenden Acetylverbindung mitgetheilt ist.

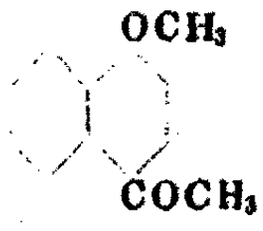
α-Naphtylmethyläther und Acetylchlorid.

Auch in der Reihe der Naphtoläther lässt sich die Friedel-Crafts'sche Reaction leicht durchführen. Aus α-Naphtylmethyläther und Acetylchlorid erhält man zunächst ein flüssiges Reactionsproduct, welches man zur Reinigung der Destillation unterwirft. Der zwischen 300 und 400° übergehende Antheil erstarrt in der Kälte zu farblosen Krystallen, welche durch Abpressen auf Thon und Umkrystallisiren aus Aether in derben sechsseitigen Tafeln erhalten werden, die den Schmelzpunkt 71—72° zeigen und oberhalb 350° ohne Zersetzung destilliren.

Die Analyse ergab aus 0.1736 g Substanz 0.4962 g Kohlensäure und 0.1002 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6{<}^{OCH_3}_{COCH_3}$	Gefunden
C 78.00	77.93 pCt.
H 6.00	6.40 »

Da in dem α-Naphtylmethyläther die Parastellung zur Methoxylgruppe frei ist, so kommt diesem Keton höchst wahrscheinlich die folgende Constitution zu:



Bei der Oxydation gab dieses Keton dieselbe Säure, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hess durch Verseifung des Amids, welches aus Harnstoffchlorid und α-Naphtylmethyläther entsteht, erhalten hat. Auffallender Weise konnte auch hier die Bildung einer Aethylenverbindung nicht constatirt werden.

α-Naphtylmethyläther und Propionylchlorid.

Obgleich diese beiden Substanzen sehr leicht auf einander einwirken, entstand hier ebenfalls keine Spur einer Propylenverbindung. Es wurde vielmehr nur normales Keton erhalten, welches aus Aether in grossen Prismen vom Schmelzpunkt 58° krystallisirte.

Bei der Analyse erhielten wir aus 0.1580 g Substanz 0.4559 g Kohlensäure und 0.0959 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6<^{OCH_3}_{COC_2H_5}$		Gefunden
C	78.5	78.68 pCt.
H	6.54	6.74 »

Das Oxim dieses Ketons krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 172°.

Die Stickstoffbestimmung aus 0.1833 g Substanz ergab 10 ccm Stickstoff bei 15° und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_6<^{OCH_3}_{C=NOH.C_2H_5}$		Gefunden
N	6.11	6.31 pCt.

α-Naphtyläthyläther und Acetylchlorid

liefern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Keton, welches aus Aether in derben Säulen vom Schmelzpunkt 78—79° krystallisirt.

Die Elementaranalyse aus 0.1914 g Substanz lieferte 0.5478 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6<^{OC_2H_5}_{COCH_3}$		Gefunden
C	78.50	78.05 pCt.
H	6.54	6.63 »

α-Naphtyläthyläther und Benzoylchlorid

reagiren unter Bildung eines Ketons auf einander, welches derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 74—75° bildet.

Bei der Analyse erhielten wir aus 0.1992 g Substanz 0.5978 g Kohlensäure und 0.1032 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6<^{OC_2H_5}_{COC_6H_5}$		Gefunden
C	82.60	81.85 pCt.
H	5.79	5.77 »

β-Naphtylmethyläther und Acetylchlorid.

Auch die Aether des β-Naphtols geben, obwohl die Parastellung zur Oxalkylgruppe nicht frei ist, leicht die Friedel-Crafts'sche Reaction. Es resultirte aus beiden Substanzen ein Keton, welches aus

verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 57—58° krystallisirte.

Die Analyse ergab aus 0.2890 g Substanz 0.6886 g Kohlensäure und 0.131 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6<^{OCH_3}_{COCH_3}$		Gefunden
C	78.00	77.96 pCt.
H	6.00	6.09 »

Ueber die Constitution dieses Ketons vermögen wir nichts Bestimmtes anzugeben.

β-Naphtyläthyläther und Acetylchlorid

reagiren unter Bildung eines Ketons auf einander, welches aus Aether in derben Tafeln krystallisirt und bei 62—63° schmilzt.

Bei der Analyse ergaben sich aus 0.2050 g Substanz 0.5887 g Kohlensäure und 0.1244 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6<^{OC_2H_5}_{COCH_3}$		Gefunden
C	78.50	78.31 pCt.
H	6.54	6.74 »

Ueberblicken wir zum Schluss noch einmal die von uns erzielten Resultate, so folgt daraus, dass 1. die Phenoläther in äusserst glatter Weise mit Säurechloriden unter Bildung von Ketonen reagiren, welche letztere sich ohne Ausnahme durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Da dieselben fast alle in messbaren Krystallen zu erhalten sind, so läge hierin für den Mineralogen vielleicht ein dankbares Material vor, welches zur Aufklärung der Beziehungen zwischen Krystallform und Constitution wohl von Interesse sein könnte; 2. dass bezüglich des Eintritts der Säurereste die gleiche Gesetzmässigkeit gilt, welche bereits von Leuckart bei der Einwirkung von Phenylcyanat und ferner von dem Einen von uns bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Kohlenwasserstoffe resp. Phenoläther constatirt ist, dass nämlich in erster Linie bei freier Parastellung diese von dem eintretenden Säurereste besetzt wird; und 3., dass in einzelnen Fällen neben der Bildung eines normalen Ketons diejenige einer ungesättigten Alkylenverbindung eintritt, welche durch Austritt von Wasser aus einem Molekül des normalen Ketons und einem Molekül unangegriffenen Phenoläthers erfolgt.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

193. R. Nietzki und F. Rechberg: Ueber Diamidohydrochinonäther und Dioxychinonäther.

(Eingegangen am 23. April.)

Vor etwa 10 Jahren hat der Eine von uns[1]) zwei Dinitroderivate beschrieben, welche sich bei der Behandlung des Diäthylhydrochinons mit Salpetersäure bilden, und durch ihre ungleiche Löslichkeit in Eisessig, Alkohol oder Essigäther getrennt werden konnten.

Die in obigen Lösungsmitteln leichter lösliche Modification, welche den Schmelzpunkt 130° zeigte und mit α bezeichnet wurde, gab bei der Reduction ein Diamin, dessen leichter Uebergang in eine Azimidoverbindung auf die Orthostellung beider Amido- bezw. Nitrogruppen schliessen liess.

Für die Constitution der zweiten, mit β bezeichneten Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 176°) lagen bis jetzt keine Anhaltspunkte vor.

Wir haben daher zur Ausfüllung dieser Lücke die Untersuchung der Dinitrohydrochinonäther und der bis jetzt nur sehr flüchtig studirten Diamidoverbindungen wieder aufgenommen.

Zur Reduction der Dinitrokörper bedienten wir uns eines Gemisches von Zinnchlorür, concentrirter Salzsäure und Alkohol.

In die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung wurde der Nitrokörper nach und nach eingetragen, und von Zeit zu Zeit etwas metallisches Zinn hinzugegeben.

Nach vollendeter Reduction wurde in die etwas eingedampfte Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Erkalten krystallisirten farblose Zinndoppelsalze aus, welche durch Schwefelwasserstoff entzinnt, und in die Chlorhydrate übergeführt worden.

Im Laufe der Untersuchung hat es sich gezeigt, dass es zwar gelingt, das schwieriger lösliche β-Dinitrodiäthylhydrochinon frei von der α-Verbindung zu erhalten, dass aber letztere stets mit der β-Verbindung verunreinigt ist. Dasselbe gilt nun für die daraus erhaltenen Diamine. Da aber beide ihre typischen Reactionen zeigen, so konnten für die Darstellung der unten beschriebenen Derivate auch weniger reine Producte benutzt werden.

α-Diamido-Diäthylhydrochinon.

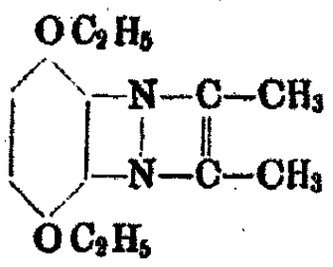
Das Chlorhydrat wurde in langen, an der Luft sich etwas grau färbenden Nadeln erhalten. Die Base ist an der Luft leicht oxydirbar.

Durch salpetrige Säure geht der Körper leicht in das früher von dem Einen von uns beschriebene Azimid: $(CH_3O)_2C_6H_2\begin{matrix}N\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NH\end{matrix}\!\!>N$ über.

[1]) R. Nietzki, Diese Berichte XII, 38; Ann. Chem. Pharm. 215, 149.

Ein weiterer Beweis für die Orthostellung wurde durch Darstellung verschiedener Azine beigebracht, welche sich bei der Einwirkung von Orthodiketonen leicht und glatt bilden.

Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrats mit Diacetyl, so entsteht, namentlich bei gelindem Erwärmen, ein aus feinen gelben Nadeln bestehender Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte der entstandene Körper leicht rein erhalten werden. Er bildet so lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:



Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O_2$		Gefunden	
C	68.29	67.97	— pCt.
H	7.32	7.75	— »
N	11.38	—	11.74 »

Der Körper kann als Diäthoxyl-Dimethylchinoxalin bezeichnet werden.

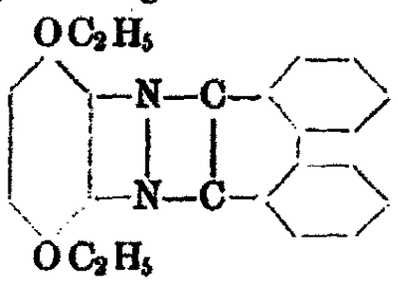
Ebenso konnte mit Benzil ein Diäthoxyl-Diphenylchinoxalin erhalten werden. Das Chlorhydrat wurde zu diesem Zweck unter Zusatz von essigsaurem Natrium in Alkohol gelöst und eine heisse alkoholische Lösung von Benzil hinzugefügt. Das Chinoxalin schied sich beim Erkalten in Form von gelben glänzenden Nadeln aus, welche nach mehrmaliger Krystallisation aus heissem Alkohol bei 163° schmelzen.

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe.

Ber. für $C_{24}H_{22}N_2O_2$		Gefunden	
C	77.89	77.84	— pCt.
H	5.95	7.03	— »
N	7.57	—	8.02 »

Das mit Phenanthrenchinon in Eisessiglösung erhaltene Azin krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in grünlich gelben, ziemlich schwerlöslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 260°.

Seiner Darstellung zu Folge muss dem Körper die Constitution



zukommen.

Die Analyse bestätigte die dieser Annahme entsprechende Formel: $C_{24}H_{30}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	78.26	77.80	— pCt.
H	5.44	5.95	— »
N	7.61	—	7.87 »

Durch Oxydation des Orthodiamins mit Eisenchlorid konnte ein Azin, wie dieses aus dem Orthophenylendiamin leicht entsteht, nicht erhalten werden, doch ist dieses vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, dass sich die Orthoverbindung von der Paraverbindung, wie schon oben bemerkt, nicht völlig trennen lässt, und letztere hier mit in Reaction tritt. Eisenchlorid bewirkte die Ausscheidung einer dunkelgrünen flockigen Substanz.

β-Diamidodiäthylhydrochinon.

Da das β-Dinitrodiäthylhydrochinon durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigäther leicht frei von der α-Verbindung zu erhalten ist, so konnte auch das entsprechende Diamin leicht rein dargestellt werden. Aber auch aus einem Gemenge beider Körper lässt sich das β-Diamin in Form seines in Alkohol schwerlöslichen Sulfats abscheiden. Man versetzt zu diesem Zweck eine möglichst concentrirte wässrige Lösung der beiden Chlorhydrate mit überschüssiger Schwefelsäure und fügt reichlich Weingeist hinzu. Das Sulfat der β-Verbindung scheidet sich in farblosen Nadeln ab, und kann mit verdünntem Alkohol ohne Verlust ausgewaschen werden. Von den Reactionen des β-Diamins zog namentlich das Verhalten gegen Oxydationsmittel unsere Aufmerksamkeit auf sich. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrats oder Sulfats mit Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe vorübergehend grün und nach einigem Stehen scheidet sich eine in hellgelben Blättchen krystallisirende Substanz aus.

Das entstandene Oxydationsproduct löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und kann durch Krystallisation aus letzterem Lösungsmittel in Form von schwefelgelben bei 183° schmelzenden Blättchen erhalten werden.

Beim Erhitzen sublimirt der Körper theilweise unzersetzt unter Verbreitung eines etwas an Vanille erinnernden Geruchs. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rother Farbe.

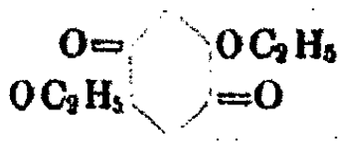
Die Analyse ergab die Abwesenheit von Stickstoff und führte zu der Formel: $C_{10}H_{12}O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
C	61.22	60.88	61.56 pCt. [1]
H	6.12	6.89	6.09 »

[1] Die Analyse I wurde mit Bleichromat, II im offenen Rohr mit Sauerstoff ausgeführt.

Erhitzt man die Substanz mit verdünnter Kalilauge, so geht sie mit schwach rother Farbe in Lösung, und auf Zusatz von Säure fallen gelbe an den Rändern gezackte Nadeln aus, welche beim Erhitzen sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Der hier gebildete Körper hat sich in jeder Hinsicht mit dem von Nietzki und Schmidt aus Diimidoresorcin dargestellten symmetrischen Dioxychinon als identisch erwiesen.

Das Oxydationsproduct des Diamidodiäthylhydrochinons ist somit der Diäthyläther des Dioxychinons, welchem die nachstehende Constitutionsformel zukommen muss:



Damit ist nun auch die Constitution des β-Diamidodiäthylhydrochinons festgestellt. Dieses muss beide Amidogruppen in der Parastellung zu einander enthalten, und sein Uebergang in den Dioxychinonäther erfolgt genau in derselben Weise, wie der des Paraphenylendiamins in das gewöhnliche Chinon.

Diäthyltetroxybenzol.

Das oben beschriebene Diäthyldioxychinon wird von schwefliger Säure nicht angegriffen, Zinnchlorür und Salzsäure führt es dagegen leicht in einen farblosen Körper über, welcher aus heissem Wasser in hübschen, bei 138° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Oxydationsmittel wird der Körper leicht in den Dioxychinondiäthyläther zurückverwandelt.

Es war somit zu vermuthen, dass hier das entsprechende Hydrochinon, der Tetroxybenzoldiäthyläther, vorlag, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$		Gefunden
C	60.60	60.36 pCt.
H	7.07	7.54 »

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht der Körper leicht in ein in farblosen, bei 148° schmelzenden Blättchen krystallisirendes Diacetylderivat über.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$		Gefunden
C	59.57	59.41 pCt.
H	6.38	7.08 »

Tetraäthyltetraoxybenzol.

Zur vollständigen Aethylirung wurde das Diäthyltetraoxybenzol mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Brom oder Jodäthyl in alkoholischer Lösung einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt.

Beim Eingiessen des Röhreninhalts in Wasser scheiden sich farblose Blättchen ab, welche durch Abwaschen mit verdünnter Alkalilauge oder Ammoniak von unverändertem Diäthyläther befreit wurden. Durch Krystallisation aus heissem verdünnten Alkohol wurde das Tetraäthyltetraoxybenzol rein erhalten. Dasselbe bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 143°. Der Körper sublimirt sehr leicht, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen eigenthümlichen anisartigen Geruch, welcher an den des Diäthylhydrochinons erinnert.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_4$	Gefunden
C	66.14	65.78 pCt.
H	8.66	9.04 »

Dioxim des Diäthyldioxychinons.

Versetzt man eine heisse wässrige Lösung von Diäthyldioxychinon mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, so trübt sich die Flüssigkeit und nach einiger Zeit scheidet sich ein gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Der entstandene Körper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Auf eine weitere Reinigung musste daher verzichtet, und der Körper für die Analyse aus ganz reinem Material dargestellt werden.

Diese führte zu der Formel eines Diäthyldioxychinondioxims: $(C_2H_5O)_2C_6H_2(NOH)_2$.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4N_2$	Gefunden	
C	53.10	52.96	— pCt.
H	6.20	6.51	— »
N	12.30	—	12.43 »

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt über 300° C.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dioxim leicht reducirt. Dabei wurde das Zinndoppelsalz einer Base erhalten, welche sich mit dem β-Diamidodiäthylhydrochinon völlig identisch erwies. Durch Oxydation mit Eisenchlorid konnte daraus wieder das Diäthyldioxychinon gewonnen werden.

Derivate des Dimethylhydrochinons.

Die Nitrirung des Dimethylhydrochinons ist vor längerer Zeit von Habermann [1]) ausgeführt worden. Auffallend ist dabei, dass dieser Chemiker ein einheitliches Dinitrodimethylhydrochinon erhalten haben will, während aus dem Diäthylhydrochinon stets zwei isomere Verbindungen entstehen. Das Dinitrodimethylhydrochinon schmilzt nach Habermann bei 170°. Karioff [2]) hat es später zu einem Diamidodimethylhydrochinon reducirt.

[1]) Diese Berichte XI, 1037. [2]) Diese Berichte XIII, 1676.

Wir haben Dimethylhydrochinon nach den Angaben von Habermann nitrirt. Vortheilhafter erwies es sich hier, ebenso wie beim Diäthyläther, zunächst die Mononitroverbindung darzustellen. Diese wurde in der fünffachen Menge Eisessig suspendirt und unter Kühlen mit dem etwa gleichen Volum Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. versetzt. Man erhielt so den Dinitrokörper in nahezu theoretischer Ausbeute.

Es zeigte sich nun, dass sich das Habermann'sche Dinitrodimethylhydrochinon durch partielle Krystallisation, am besten aus Essigäther, ebenfalls in zwei Antheile zerlegen lässt, von denen der leichter lösliche bei 177°, der schwerer lösliche bei 202° schmilzt. Es gelingt hier jedoch, wenn die Nitrirung in der Kälte vollzogen wird, den zweiten Körper in bei weitem vorwiegender Menge zu erhalten.

Es geht daraus hervor, dass die von Karioff durch Reduction der Dinitroverbindung erhaltene Base ebenfalls keine einheitliche Substanz gewesen ist.

Karioff reducirte in Eisessiglösung mit metallischem Zinn und giebt an, dass dabei zur Vervollständigung der Reduction 8 Tage nöthig sind.

Auch hier vollzieht sich die Reduction leicht und glatt beim Erwärmen mit Zinnchlorid und Salzsäure, besonders wenn man dem Gemisch reichlich Alkohol zusetzt.

Der bei 177° schmelzende Nitrokörper giebt ein Reductionsproduct, welches alle Eigenschaften eines Orthodiamins zeigt. Mit Diacetyl, Benzil oder Phenanthrenchinon geht es leicht die Azin- oder Chinoxalincondensationen ein. Die bei 202° schmelzende Substanz ergiebt bei der Reduction ein Diamin, welches sich dem β-Diamidodiäthylhydrochinon durchaus analog verhält, mithin als Paradiamin angesehen werden muss.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid geht diese Base glatt in Dimethyldioxychinon über.

Nietzki und Schmidt stellten ein Dimethyldioxychinon durch Behandeln von Dioxychinonsilber mit Jodmethyl dar. Diese Reaction verläuft ziemlich schwierig, und die Ausbeute an der Dimethylverbindung, welche durch ihre Unlöslichkeit in verdünntem Alkali von dem Monomethyläther und regenerirtem Dioxychinon getrennt werden konnte, war ausserordentlich gering. Der nach letzterem Verfahren dargestellte Körper konnte deshalb bisher nicht analysirt werden.

Eine directe Vergleichung bewies jedoch die völlige Identität der nach beiden Methoden erhaltenen Substanzen. Beide wurden durch Reduction in dieselbe, bei 166° schmelzende Hydroverbindung übergeführt und zeigten in Krystallform, Schwefelsäurereaction etc. völlige Uebereinstimmung. Der Schmelzpunkt des Dimethyldioxychinons selbst

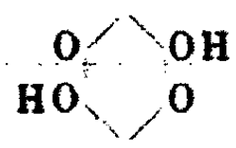
ist nicht mit Sicherheit bestimmbar, da die Substanz bei etwa 220° sich unter theilweiser Verkohlung zersetzt.

Die Analyse des aus Diamidodimethylhydrochinon dargestellten Körpers bestätigte die Formel: $C_6H_2O_2(OCH_3)_2$.

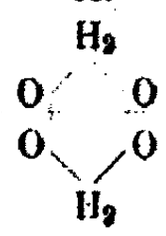
	Ber. für $C_8H_8O_4$	Gefunden
C	57.14	57.20 pCt.
H	4.76	4.91 »

Diese Thatsache ist nun insofern von theoretischem Interesse, als sie einen sicheren Beweis für die von verschiedenen Chemikern angezweifelte Gegenwart von Hydroxylen im Dioxychinon und seinen Substitutionsproducten liefert. Würde die zweite der tautomeren Formeln

I.



II.



den Thatsachen entsprechen, das Dioxychinon somit als Dichinoyldihydrür (oder Diketohexamethylen) aufzufassen sein, so wäre ja an sich die Möglichkeit einer Aetherification so wenig ausgeschlossen, wie die Bildung von Salzen.

Der auf directem Wege erhaltene Dimethyläther aber müsste verschieden sein von dem aus Diamidodimethylhydrochinon dargestellten, denn letzteres enthält ohne Zweifel die Methoxylgruppen.

Die Identität beider Körper aber lässt sich nur mit der Formel I, der eines wahren Dioxychinons, in Einklang bringen.

Das Dimethyldioxychinon lässt sich ebenso wie die Aethylverbindung, durch Zinnchlorür und Salzsäure leicht reduciren. Die erhaltene Hydroverbindung bildet farblose, glänzende, bei 166° schmelzende Blättchen, deren Analyse die Formel $(C_6(OCH_3)_2(OH)_2H_2$ bestätigte.

	Ber. für $C_8H_{10}O_4$	Gefunden
C	56.47	56.34 pCt.
H	5.88	6.4 »

Ob bei der Nitrirung des Dimethyl- und Diäthylhydrochinons auch die Metadinitroverbindung entsteht, welche sich aus dem Diacetylhydrochinon sowie aus dem Arbutin ausschliesslich zu bilden scheint, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Versuche, das Metadinitrohydrochinon zu ätherificiren, sind bis jetzt fehlgeschlagen.

Basel. Universitätslaboratorium.

184. Ludwig Gattermann: Untersuchungen über Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Bei einem Versuche, welcher ursprünglich in der Absicht unternommen war, durch Einwirkung von Metallen (Zinkstaub, Eisenpulver, Kupferpulver) zwei Moleküle Diazobenzolchlorid unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Metallchlorid zu Diphenyl zu condensiren, habe ich die Beobachtung gemacht, dass das Kupferpulver im Gegensatz zu den anderen erwähnten Metallen schon bei 0° sehr lebhaft auf die Diazoverbindung einwirkt; jedoch entsteht hierbei nicht, wie erwartet, Diphenyl, sondern Chlorbenzol. Im Verfolg dieser Beobachtung zeigte sich, dass in der gleichen Weise die Amidogruppe des Anilins und seiner Homologen auch durch Brom, Cyan, sowie durch die Nitro- und Rhodangruppe ersetzt werden kann. Diese Reaction, welche in vieler Hinsicht an die von Sandmeyer entdeckte wunderbare Wirkung der Kupferoxydulsalze erinnert, hat jedoch mannigfache Vorzüge vor dieser. So gestaltet sich z. B. die Ausführung derselben einfacher als nach Sandmeyer, da die Reaction am besten in der Kälte verläuft und das Erhitzen grösserer Flüssigkeitsmassen demnach vermieden wird. Ferner ist es eine Folge dieser niedrigen Reactionstemperatur, dass die Ausbeuten sich zum Theil günstiger gestalten.

Während es weiterhin nach Sandmeyer erforderlich ist, zunächst das Kupferoxydulsalz der Säure, deren Rest man einführen will, darzustellen, ist dies nach meiner Methode nicht nöthig. In Folge dessen war es mir möglich, Säurereste einzuführen, deren Kupferoxydulverbindungen überhaupt nicht bekannt sind. In dieser Richtung erregte mein Interesse vor allem die so reactionsfähige Klasse der Isocyanate. Als ich behufs Gewinnung dieser Körper schwefelsaures Diazobenzol mit Kaliumcyanat versetzte und darauf Kupferpulver hinzufügte, schied sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein Oel ab, welches die unverkennbaren Eigenschaften des Phenylcyanates zeigte, und es gelang auch, dasselbe in der unten zu beschreibenden Weise zu isoliren.

Mein ursprüngliches Ziel der Diphenylgewinnung erreichte ich schliesslich durch einen glücklichen Zufall. Ich versuchte nämlich, ob aus Diazobenzolsulfat bei Gegenwart von Alkohol durch Zusatz des Kupferpulvers nicht etwa Phenoläther erhalten werden könnten. Als ich das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen destillirte, erhielt ich ein in farblosen Blättchen krystallisirendes Destillat, welches sich als Diphenyl erwies, und bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass dieses und nicht ein Phenoläther das Hauptproduct der Reaction ist.

Nach diesem Resultate lag es nahe, anstatt mit Kupferpulver die gleiche Reaction auch mit dem billigeren Zinkstaub oder Eisenpulver auszuführen, und es ergab sich, dass bei Gegenwart von Alkohol auch diese Metalle Diazobenzolsulfat in Diphenyl überführten.

Ueber den Ersatz der Amidogruppe durch Chlor, Brom, Jod, Rhodan und Cyan.

(In Gemeinschaft mit W. Haussknecht ausgearbeitet.)

Darstellung des Kupferpulvers.

Das zur Zersetzung der Diazoverbindungen angewandte Kupferpulver stellten wir durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kupfervitriol dar. Zu diesem Zwecke wurde eine in der Kälte gesättigte Kupfervitriollösung, welche sich in einer grossen, flachen Porzellanschale befand, allmählich mit Zinkstaub versetzt. Da letzterer, wenn man ihn mit Hülfe eines Löffels oder Spatels einträgt, sich sehr leicht zu Klumpen zusammenballt, so nahmen wir das Eintragen in der Weise vor, dass wir denselben durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren in die Kupfervitriollösung einstreuten. Es erwies sich als zweckmässig, das Eintragen des Zinkstaubs nicht bis zur völligen Entfärbung der blauen Kupfervitriollösung fortzusetzen, sondern damit aufzuhören, wenn die Flüssigkeit noch einen ganz schwach blauen Schimmer zeigt. Man vermeidet auf diese Weise einen störenden Ueberschuss von Zink. Der Ersatz des Kupfers durch Zink ist von einer lebhaften Wärmeentwickelung begleitet und die anfangs kalte Flüssigkeit hat gegen Ende der Reaction eine Temperatur von mehr als 80° angenommen. Das so erhaltene Kupferpulver, welches äusserst fein vertheilt ist, setzt sich auf dem Boden der Schale in Form einer schweren, dunkelrothen Schicht ab. Die darüber befindliche Lösung von Zinksulfat wird darauf durch Decantirung von dem Kupfer abgegossen und letzteres häufiger mit kaltem Wasser ausgewaschen, indem man das Waschwasser ebenfalls durch Decantation entfernt.

Um Spuren von Zink, welche trotz aller Vorsicht dem Kupfer beigemischt sind, zu entfernen, übergiesst man letzteres mit dem mehrfachen Volumen Wasser und fügt so lange unter Umrühren sehr verdünnte Salzsäure hinzu, als noch ein Aufbrausen stattfindet. Durch die Wasserstoffbläschen wird anfangs das schwere Kupfer an die Oberfläche des Wassers gehoben, das Ende der Wasserstoffentwickelung lässt sich daher sehr gut daran erkennen, dass jetzt das Kupfer auf dem Boden liegen bleibt. Man giesst dann die saure Flüssigkeit von dem Kupferpulver ab, bringt dieses auf ein Saugfilter und wäscht es bis zur neutralen Reaction mit Wasser aus. Das so erhaltene Kupfer-

pulver ist infolge seiner feinen Vertheilung äusserst leicht oxydirbar, und ist es deshalb erforderlich, dasselbe als feuchte Paste in einem gut schliessenden Gefässe aufzubewahren. Versucht man, es an der Luft zu trocknen, so tritt sehr bald eine sehr lebhafte spontane Oxydation ein, und die Temperatur kann sich hierbei so steigern, dass das noch vorhandene Wasser in lebhafte Verdampfung geräth.

Chlorbenzol aus Anilin.

Um in dem Anilin die Amidogruppe durch Chlor zu ersetzen, wurde ersteres zunächst in Diazobenzolchlorid übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden zu einer Mischung von 300 g concentrirter Salzsäure (40 proc.) und 150 g Wasser 31 g Anilin (1/3 Mol.) hinzugefügt. Es tritt hierbei keine vollständige Lösung des salzsauren Anilins ein, sondern dasselbe scheidet sich in blätterigen Krystallen aus der Lösung zum grössten Theil ab. Nachdem man dieses Gemisch durch Hineinwerfen von Eisstücken auf etwa 0° abgekühlt hat, fügt man eine gesättigte wässerige Lösung von 23 g Natriumnitrit (1/3 Mol.) unter Umrühren allmählich hinzu. [Alle Diazotirungen sowie Zersetzungen der Diazolösungen nimmt man zweckmässig nicht in dünnwandigen Bechergläsern, sondern in starkwandigen sogenannten Filtrirstutzen vor.] Es ist durchaus überflüssig, die Nitritlösung tropfenweise aus einer Bürette zu dem salzsauren Anilin zufliessen zu lassen, sondern man kann vielmehr das gesammte Nitrit in ziemlich schnellem Tempo in die Lösung des salzsauren Anilins eintragen, wenn man nur dafür sorgt, dass immer einige Eisstücke in der Diazolösung sich befinden. Eine derartige Diazotirung lässt sich am allerschnellsten ausführen, wenn man im Besitze einer kleinen Turbine, etwa der Rabe'schen, sich befindet. Wenn man die zu diazotirende Lösung mit Hülfe eines excentrisch eingespannten schmalen Glasstreifens lebhaft umrühren lässt, so kann man die Operation, ohne eine Zersetzung der Diazoverbindung befürchten zu müssen, im Laufe einer Minute bequem ausführen. Die so erhaltene Diazolösung wird dann allmählich mit 40 g des feuchten Kupferpulvers versetzt, während man fortwährend mit einem Glasstabe oder mit Hülfe einer Turbine umrührt. Sofort nach dem Zusatz der ersten Quantität Kupferpulver tritt eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein, während sich der Geruch nach Chlorbenzol bemerkbar macht. Nach etwa 1/4—1/2 Stunde ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass das Kupferpulver sich nicht wie im Anfange der Reaction infolge der Gasentwickelung an der Oberfläche, sondern jetzt auf dem Boden des Gefässes von einem Oel durchsetzt vorfindet. Man giesst dann die wässrige Flüssigkeit von der am Boden befindlichen Schicht zum grössten Theil ab und unterwirft letztere der

Destillation mit Wasserdampf. Das Chlorbenzol geht äusserst leicht über und wird entweder durch blosses Abheben von dem mit übergegangenen Wasser getrennt, oder man kann dasselbe auch ausäthern und gewinnt so nach dem Verdunsten des Aethers das Chlorbenzol. Bevor man dasselbe der Destillation unterwirft, schüttelt man es zur Entfernung einer geringen Menge von Phenol mit verdünntem Alkali aus. Das so erhaltene Product erweist sich bei der Destillation als zum grössten Theil aus Chlorbenzol bestehend. Eine geringe Menge desselben siedet jedoch beträchtlich höher, nämlich zwischen 200 bis 300°. Diese Fraction erstarrt beim Abkühlen zu blätterigen Krystallen und erwies sich ihrem Schmelzpunkt nach als Diphenyl. Die Ausbeute an Chlorbenzol kommt der nach der Sandmeyer'schen Methode erzielten annähernd gleich; während Sandmeyer 26 g reines Chlorbenzol erhält, betrug unsere Ausbeute im Durchschnitt 24 g. Wendet man eine geringere Menge von Salzsäure oder von Kupferpulver bei der Reaction an, so verschlechtert sich die Ausbeute.

o-Chlortoluol aus *o*-Toluidin.

Die Reaction wurde in der gleichen Weise wie oben beschrieben ausgeführt und zwar gelangten folgende Mengen zur Anwendung: 36 g *o*-Toluidin, 225 g Salzsäure, 150 g Wasser, 23 g Natriumnitrit und 40 g Kupferpulver. Die Ausbeute an reinem *o*-Chlortoluol betrug 29 g = 66.3 pCt. der theoretisch verlangten und ist dieselbe in diesem Falle bedeutend besser als nach Sandmeyer, welcher aus 21.5 g *o*-Toluidin nur 8 g Chlortoluol erhielt = 31.5 pCt. der Theorie.

p-Chlortoluol aus *p*-Toluidin.

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Reactive waren die gleichen wie soeben und erhielten wir aus 36 g *p*-Toluidin 32 g *p*-Chlortoluol = 75.8 pCt. der theoretischen Ausbeute. Auch hier ist dieselbe besser als nach Sandmeyer, welcher aus 10.7 g *p*-Toluidin nur 8 g *p*-Chlortoluol = 63.8 pCt. der Theorie erhielt. Diese besseren Resultate erklären sich dadurch, dass, wenn man die Zersetzung der Diazoverbindung in der Siedehitze vornimmt, hierbei mehr Kresole und Zersetzungsproducte sich bilden.

β-Chlornaphtalin aus *β*-Naphtylamin.

Es gelangten zur Anwendung 48 g *β*-Naphtylamin, 300 g Salzsäure, 23 g Natriumnitrit und 40 g Kupferpulver. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 15 g reines krystallisirtes *β*-Chlornaphtalin erhalten. Trotzdem die Temperatur bei der Reaction sich nicht über 10° gesteigert hatte, war doch eine beträchtliche Harzbildung eingetreten, woraus sich die schlechte Ausbeute, welche etwa 30 pCt. der Theorie beträgt, erklärt.

p-Chlornitrobenzol aus *p*-Nitroanilin.

Es wurden angewandt 46 g Nitroanilin, 225 g Salzsäure, 23 g Natriumnitrit und 40 g Kupferpulver und daraus durch Destillation mit Wasserdampf 27 g krystallisirtes *p*-Chlornitrobenzol = 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

m-Chlorbenzaldehyd aus *m*-Nitrobenzaldehyd.

20 g *m*-Nitrobenzaldehyd wurden zunächst durch Erwärmen mit einer Lösung von 90 g Zinnchlorür in 120 g concentrirter Salzsäure in Amidobenzaldehyd übergeführt und die Lösung desselben, ohne vorher das Zinn auszufällen, mit einer wässrigen Lösung von 9.2 g Natriumnitrit versetzt. 20 g Kupferpulver genügten, um den Amidokörper in Chlorbenzaldehyd überzuführen; durch Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern des Chlorbenzaldehyds wurden so circa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Brombenzol aus Anilin.

Um aus Anilin Brombenzol zu gewinnen, wurden 31 g des ersteren in einem Gemische von 130 g concentrirter Schwefelsäure und 300 g Wasser gelöst und diese Lösung durch Hineinwerfen von Eisstücken abgekühlt, wobei sich ein dicker Brei von Anilinsulfat abschied. Man versetzt diesen mit einer wässrigen Lösung von 23 g Natriumnitrit, und hier ist es zweckmässig, nach dem Eintragen des Nitrits das Gemisch einige Zeit stehen zu lassen, da Anilinsulfat nicht so leicht diazotirt wird wie das salzsaure Salz. Sobald klare Lösung eingetreten ist, fügt man eine wässrige Lösung von 120 g Bromkalium hinzu und trägt dann allmählich 40 g Kupferpulver ein. Die Erscheinungen sind auch hier die gleichen, wie bei der Einführung von Chlor beschrieben ist, und man erhält durch Destillation mit Wasserdampf ein fast reines Brombenzol. Unsere Ausbeute betrug bei diesem Versuche 22 g Brombenzol, dieselbe ist also etwas geringer als nach Sandmeyer, jedoch ist nicht zu zweifeln, dass dieselbe unter modificirten Bedingungen sich noch günstiger wird gestalten lassen.

Auch aus den Toluidinen haben wir mit guter Ausbeute die entsprechenden Bromtolnole gewonnen.

Jodbenzol aus Anilin.

Es gelangten hier zur Anwendung 31 g Anilin, 200 g concentrirte Schwefelsäure, 200 g Wasser, 23 g Natriumnitrit, 126 g Jodkalium und 40 g Kupferpulver. Die Ausbeute betrug 48 g Jodbenzol = 70 pCt. der Theorie.

p-Jodtoluol aus *p*-Toluidin.

Die Mengenverhältnisse waren die gleichen wie bei dem vorigen Versuche, nur wurden statt 31 g Anilin 36 g *p*-Toluidin verwandt. Wir erhielten 35 g reines *p*-Jodtoluol, was etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute gleichkommt.

Auch die Cyangruppe lässt sich in der gleichen Weise an Stelle der Amidogruppe einführen, und ist es zu diesem Zwecke nur erforderlich, die Lösung des Diazosulfats mit Cyankalium zu versetzen und Kupferpulver einzutragen. Auch hier bilden sich unter lebhafter Stickstoffentwickelung die entsprechenden Cyanverbindungen, jedoch sind unsere Versuche in dieser Richtung noch nicht so weit durchgeführt, als dass wir bestimmte Angaben machen könnten.

Versetzt man die Lösung des Diazosulfats mit Rhodankalium und trägt darauf Kupferpulver ein, so erhält man die entsprechenden Rhodanverbindungen. Allein die Ausbeute an diesen ist nach dieser Methode eine wenig befriedigende, und dies war für uns auch die Veranlassung, dass wir versuchten, diese Körper nach der Sandmeyer'schen Methode darzustellen, und wie wir im vorletzten Hefte dieser Berichte mitgetheilt haben, erhält man auf diese Weise jene Körper in recht guter Ausbeute, sodass diese Methode für diesen Fall nach unsern bisherigen Erfahrungen vorzuziehen ist.

Ueber den Ersatz der Amidogruppe durch den Rest der Cyansäure.

(In Gemeinschaft mit A. Cantzler ausgearbeitet.)

Diese Reaction wurde in der gleichen Weise durchgeführt, wie beim Brom- und Jodbenzol beschrieben, indem nämlich eine Lösung des entsprechenden Diazosulfats mit cyansaurem Kali und darauf mit Kupferpulver versetzt wurde.

Darstellung des cyansauren Kalis.

Da das cyansaure Kali, wie man es im Handel bezieht, in Folge langen Aufbewahrens häufig beträchtliche Mengen von kohlensaurem Kali enthält, dasselbe ferner unverhältnissmässig theuer ist, so haben wir uns das zu unsern Versuchen erforderliche Kaliumcyanat selbst dargestellt. Wir haben jedoch zu diesem Zwecke nicht, wie es meistens geschieht, die Oxydation des Cyankaliums mit Mennige ausgeführt, sondern haben uns einer äusserst empfehlenswerthen und wenig bekannten Methode von Chichester A. Bell (Chem. News 32, S. 99) bedient, welche in der Oxydation von Ferrocyankalium mit chromsaurem Kali besteht. Da man die Oxydation nach dieser Methode nicht in einem Kohlenofen, sondern über einem

gewöhnlichen Bunsenbrenner ausführen kann, so führt dieselbe weit schneller zum Ziele als das gewöhnliche Verfahren. Wir lassen eine genaue Beschreibung derselben folgen, da jene Zeitschrift nicht überall bei der Hand sein dürfte und man das cyansaure Kali ja häufig auch für andere Zwecke, wie z. B. für die Darstellung des Harnstoffs, nöthig hat. 100 g fein pulverisirtes und gesiebtes Ferrocyankalium werden mit 75 g rothem chromsauren Kali innig vermischt, nachdem man jeden der beiden Bestandtheile zuvor für sich allein durch schwaches Erhitzen in einer Schale vollständig getrocknet hat. Dieses Gemisch wird allmählich in Portionen von 3—5 g in eine geräumige eiserne Schale eingetragen, welche über einem Gasbrenner (Dreibrenner) stark erhitzt wird, ohne dass jedoch ein Glühen des Bodens dabei eintritt. Das helle Gemisch färbt sich hierbei fast vollkommen schwarz und die Oxydation giebt sich durch ein zunderähnliches Aufglimmen zu erkennen. Ist eine solche Portion vollkommen dunkel geworden, so kann man sofort mit dem Eintragen der nächsten Quantität beginnen und so die oben angegebene Menge in 10—15 Minuten verarbeiten. Es ist zweckmässig, diese Operation unter häufigem Umrühren mit einem starken eisernen Stabe auszuführen. Hierbei ist vor allem darauf zu achten, dass die Temperatur nicht so gesteigert wird, dass ein Schmelzen der Masse eintritt; das Reactionsproduct muss vielmehr eine poröse, ganz lockere Masse darstellen. Nach dem Erkalten verreibt man dasselbe und kocht es mit seinem fünffachen Volumen 80 procentigen Alkohols aus. Die alkoholische Lösung des cyansauren Kalis kann man dann zum allergrössten Theile ohne Filtration vollkommen klar von dem schweren Niederschlage abgiessen. Zur Ausscheidung des gelösten Salzes stellt man das Gefäss in kaltes Wasser und rührt häufig mit einem Glasstabe um, da nämlich die Lösung grosse Neigung hat, übersättigt zu bleiben. Es scheidet sich dann ein schweres, vollkommen weisses Krystallpulver am Boden ab, von welchem man die Mutterlauge wieder auf das noch nicht vollständig ausgezogene Reactionsproduct zurückgiesst, während man das abgeschiedene Cyanat durch Filtration gewinnt. Dieses Auskochen wiederholt man mit der gleichen Quantität Alkohol so lange, bis sich beim Abkühlen kein cyansaures Kali mehr abscheidet. Die verschiedenen Quantitäten Kaliumcyanat sammelt man auf dem gleichen Filter und wäscht sie, um sie vollkommen trocken zu gewinnen, einige Male mit kleinen Quantitäten Aether zur Verdrängung des Alkohols aus. Wir erhielten auf diese Weise 45 pCt. des angewandten Blutlaugensalzes an cyansaurem Kali. Die alkoholische Mutterlauge enthält ebenfalls noch eine beträchtliche Menge dieses Salzes gelöst, und durch Verdampfen des Alkohols konnten wir die Ausbeute noch bis auf mehr als 60 pCt. steigern. Die beschriebene Methode ist äusserst bequem auszuführen und gestattet

in kurzer Zeit grosse Quantitäten des Kaliumcyanats in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen.

Phenylcyanat aus Anilin.

10 g Anilin wurden in einer Mischung von 100 g Wasser und 20 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und in normaler Weise mit 7.5 g Natriumnitrit diazotirt. Zu der Diazolösung setzt man eine concentrirte wässerige Lösung von 9 g Kaliumcyanat, wobei zunächst keine Reaction eintritt, und fügt dann etwa 5 g Kupferpulver unter Umrühren hinzu. Eine lebhafte Stickstoffentwickelung zeigt den Eintritt der Reaction an, und man erkennt die Bildung des Phenylcyanats an der charakteristischen Einwirkung auf Nase und Augen. Nachdem man nochmals eine gleiche Quantität Kupferpulver hinzugefügt hat, scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige Schicht ab, welche aus Phenylcyanat besteht. Um dieses der zersetzenden Einwirkung des Wassers zu entziehen, schöpft man dasselbe mit Hülfe eines geräumigen Glaslöffels von der Flüssigkeit ab, nimmt dasselbe mit Aether auf und filtrirt diese Lösung mit Hülfe einer Saugpumpe über Baumwolle. Man fährt dann mit dem Eintragen des Kupfers noch so lange fort, bis schliesslich keine Stickstoffentwickelung mehr eintritt und schöpft zum Schluss das gebildete Phenylcyanat nochmals in der gleichen Weise wie oben beschrieben ab. Die filtrirte ätherische Lösung wird dann in einem Scheidetrichter von der mitgerissenen wässerigen Flüssigkeit getrennt und mit ausgeglühter Potasche getrocknet. Nachdem man den Aether auf dem Wasserbade abgedampft hat, unterwirft man den Rückstand, welcher zum Theil erstarrt, der Destillation und erhält auf diese Weise ca. 2 g reines Phenylcyanat. Dasselbe enthält eine geringe Menge einer gefärbten Substanz, welche zu entfernen uns bis jetzt nicht gelungen ist. Dieselbe haftet jedoch den aus dem Phenylcyanat dargestellten Derivaten desselben nicht an und die daraus gewonnenen Körper, wie Phenylharnstoff, Diphenylharnstoff u. s. w., waren nach einmaliger Krystallisation vollkommen farblos.

Bei der Rectification des Phenylcyanats hinterbleibt ein nicht unbeträchtlicher Rückstand, welcher bei höherem Erhitzen ebenfalls noch Phenylcyanat in ziemlich grosser Menge liefert. Derselbe besteht höchst wahrscheinlich aus dem Reactionsproduct von Phenol und Phenylcyanat, nämlich aus Phenylcarbaminsäurephenyläther $C_6H_5NH.COOC_6H_5$. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, auch aus dieser Substanz das Phenylcyanat abzuspalten.

Da wir zur Zeit erst wenige Versuche in der soeben ausgeführten Richtung angestellt haben, so hoffen wir durch weitere Versuche die Ausbeute noch zu einer besseren gestalten zu können.

o-Tolylcyanat aus *o*-Toluidin.

Die Reaction wurde in der gleichen Weise wie beim Anilin ausgeführt. Die dabei erzielte Ausbeute ist wesentlich besser als beim Anilin, indem wir aus 10 g *o*-Toluidin 7 g *o*-Tolylcyanat erhielten, aus dem wir bei nochmaliger Fractionirung 4—5 g völlig reines Cyanat gewinnen konnten. Wir haben dann weiterhin die gleiche Reaction auch mit *p*-Toluidin, mit Xylidin, Cumidin, *p*-Anisidin u. s. w. ausgeführt und vorläufig nur constatirt, dass in allen Fällen die entsprechenden Cyanate entstehen. Wir sind zur Zeit mit eingehenden Versuchen in der beschriebenen Richtung beschäftigt und gedenken auch substituirte Amine in den Kreis unserer Reaction zu ziehen.

Ueber die Umwandlung von Anilin in Diphenyl.

(In Gemeinschaft mit Dr. R. Ehrhardt ausgearbeitet.)

Um aus Anilin Diphenyl zu gewinnen, verfahren wir in folgender Weise: 31 g Anilin, gelöst in einem Gemisch von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 150 g Wasser, werden mit 23 g Natriumnitrit diazotirt. Zu der Diazolösung giebt man 100 g 90procentigen Alkohol und setzt allmählich 50 g Kupferpulver hinzu, am besten unter fortwährendem Umrühren mit einer Turbine. Es tritt hierbei eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein, und die Temperatur steigt gegen Ende des Versuches auf 30 bis 40°. Nachdem man etwa eine Stunde gerührt hat, unterwirft man das gesammte Reactionsgemisch der Destillation mit Wasserdampf. Es geht hierbei zunächst ein grosser Theil des Alkohols nebst geringen Mengen eines flüchtigen, in Wasser unlöslichen Oeles über. Man prüft nun von Zeit zu Zeit, ob eine Probe des Destillats auf Zusatz von Wasser einen festen Körper abscheidet. Sobald dies der Fall ist, wechselt man die Vorlage und setzt das Destilliren so lange fort, als noch Krystalle von Diphenyl übergehen. Dasselbe destillirt in vollkommen reinem Zustande über und, um es von dem wässerigen Destillate zu trennen, verfährt man am besten in der Weise, dass man die gesammte Flüssigkeit auf etwa 70° erwärmt, wobei das Diphenyl schmilzt und sich in Form eines grossen Tropfens ansammelt, von welchem man nach dem Erkalten die wässerige Flüssigkeit leicht abgiessen kann. Auf diese Weise erhielten wir aus der oben angegebenen Quantität Anilin im Durchschnitt 6—7 g Diphenyl. Ueber den Mechanismus der Reaction vermögen wir zur Zeit noch nichts Bestimmtes anzugeben; jedenfalls findet die Reduction des Diazobenzols zu Diphenyl zum Theil auf Kosten des Alkohols statt, da nämlich bei der Destillation sehr deutlich der Geruch von Aldehyd sich bemerkbar macht, theils scheint auch das

Kupfer zur Diphenylbildung in der Weise mitzuwirken, dass dasselbe in Oxydationsproducte übergeht.

Auch unter Anwendung von Zinkstaub kann man in ähnlicher Weise aus Anilin Diphenyl darstellen. Es wurde zu diesem Zwecke die obige Mischung von Diazobenzolsulfat mit Alkohol allmählich unter Umrühren mit 100 g Zinkstaub versetzt. Es tritt auch hier eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein, und man hat dafür Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht über 30—40° steigt. Bei der Destillation mit Wasserdampf erhält man das Diphenyl in einer Ausbeute von 6 g. Man kann dieselbe noch etwas verbessern, wenn man vor dem Eintragen des Zinkstaubs circa 10 ccm einer kalt gesättigten Kupfervitriollösung hinzufügt. Das aus dieser Lösung durch den Zinkstaub ausgefällte Kupfer wirkt dann in begünstigender Weise auf den Verlauf der Reaction ein. Statt des Zinkstaubs kann man mit gleichem Erfolge auch Eisenpulver anwenden.

Als wir bereits mit der Ausführung dieser Versuche beschäftigt waren, erschien im Journal f. pract. Chem. (40, 97) eine Abhandlung von Culmann und Gasiorowsky, welche Forscher, wenngleich in durchaus verschiedener Weise, ebenfalls Diphenyl aus Diazobenzolchlorid gewonnen hatten. Ihre Methode besteht darin, dass Diazobenzolchlorid durch Zinnchlorür reducirt wird. Diese Reaction verläuft jedoch sehr complicirt, indem neben Diphenyl noch Benzol, Diazobenzolimid, Phenol und Chlorbenzol entstehen. Die beste Ausbeute an Diphenyl betrug nur 4 pCt. der angewandten Menge Anilin. Bessere Resultate wurden erzielt, als Zinnchlorür auf Diazobenzolformiat bei Gegenwart von überschüssiger Ameisensäure einwirkte, wobei 9 pCt. Diphenyl gewonnen wurden. Berücksichtigt man, dass nach unserer Methode bis zu 22 pCt. Diphenyl gewonnen wurden und dass wir fernerhin nicht so werthvoller Substanzen, wie Ameisensäure bedürfen, so dürfte dieser, wenn es sich um Diphenylgewinnung aus Anilin handelt, schon in ihrer jetzigen noch verbesserungsbedürftigen Form der Vorzug zu ertheilen sein.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, unsere Reaction auch auf die Homologen des Anilins sowie dessen Substitutionsproducte auszudehnen.

Mit all' diesen Reactionen ist jedoch die Anwendbarkeit des Kupferpulvers noch nicht erschöpft. So habe ich z. B. vor Kurzem gefunden, dass auch Diazoamidoverbindungen in der gleichen Weise wie Diazokörper durch dasselbe bereits in der Kälte glatt unter Stickstoffabspaltung zersetzt werden und ich bin damit beschäftigt, diese Reaction für die Ermittlung der Constitution jener Körperklasse zu verwerthen. Fernerhin erscheint es möglich, die Amidogruppe

auch noch durch andere Gruppen wie z. B. durch die SO_3H-Gruppe zu ersetzen. Die weitere Durchführung und Ausdehnung der Reaction beschäftigt mich zur Zeit in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Fachgenossen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

185. O. Doebner und J. Peters: Ueber Carbonsäuren des α- und β-Phenylen-pyridinketons als Oxydationsproducte von Naphtochinolinderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. April.)

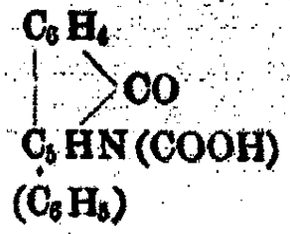
Das dem Diphenylenketon $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$ entsprechende α-Phenylen-pyridinketon $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_5H_3N \end{matrix}\!\!>\!CO$ wurde von Skraup und Cobenzl[1]) als ein Umwandelungsproduct des α-Naphtochinolins $C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix} {}^{\alpha}N{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}$ beobachtet, indem die durch Oxydation dieser Base mittelst Kalium-permanganats entstehende α-Phenylpyridindicarbonsäure $\begin{matrix} C_6H_4\,.\,COOH \\ | \\ C_5H_3N \\ \diagdown\,COOH \end{matrix}$ beim Erhitzen mit Kalk neben α-Phenylpyridin α-Phenylenpyridinketon liefert. Ein Derivat des α-Phenylenpyridinketons haben später Doebner und Kuntze[2]) aus der α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure $C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix} N{=}C\,.\,C_6H_5 \\ | \\ C{=}CH \\ \diagdown\,COOH \end{matrix}$ erhalten, welche durch Oxydation mittelst Permanganats neben $\alpha\alpha'$-Diphenylpyridintricarbonsäure $\begin{matrix} C_6H_4{-}COOH \\ | \\ C_5HN(COOH)_2 \\ | \\ (C_6H_5) \end{matrix}$

---

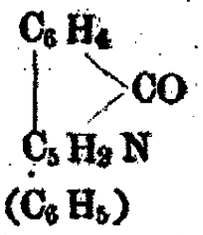
[1]) Monatshefte für Chemie 4, 436.

[2]) Doebner und Kuntze, Ann. Chem. Pharm. 249, 123.

die Monocarbonsäure des α'-Phenyl-α-phenylenpyridinketons

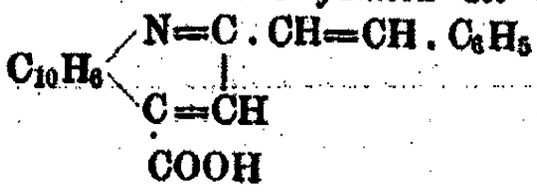


ergiebt, die beim Erhitzen mit Kalk sich in Kohlensäure und α'-Phenyl-α-phenylenpyridinketon

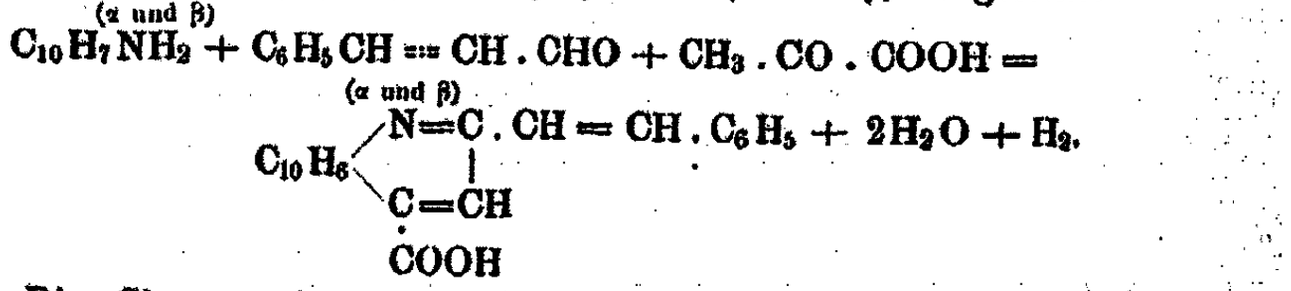


spaltet.

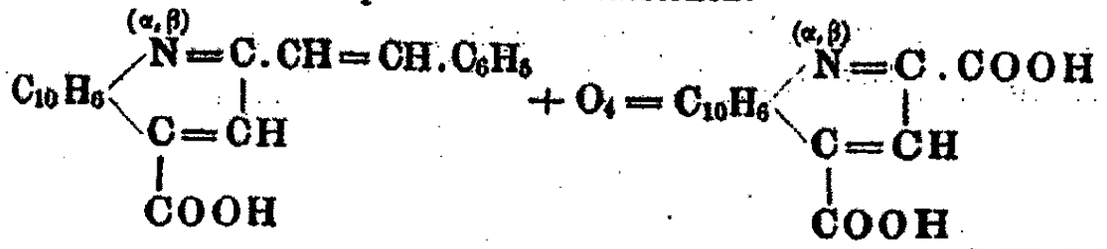
Noch weit glatter vollzieht sich die Bildung von Derivaten des Phenylen-pyridinketons durch Oxydation der α-Cinnamenyl-naphtocinchoninsäuren



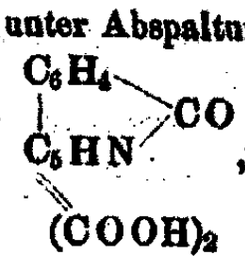
mittelst Kaliumpermanganat. Die α-Cinnamenyl-naphtocinchoninsäuren werden analog der α-Cinnamenylcinchoninsäure[1]) durch Einwirkung von Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure auf die Naphtylamine (α und β) dargestellt:



Die Cinnamenylgruppe wird bei der Oxydation dieser Säuren durch Kaliumpermanganat in der Kälte unter Abspaltung von Benzoësäure glatt durch die Carboxylgruppe ersetzt, indem $\alpha\gamma$-Dicarbonsäuren der Naphtochinoline entstehen:

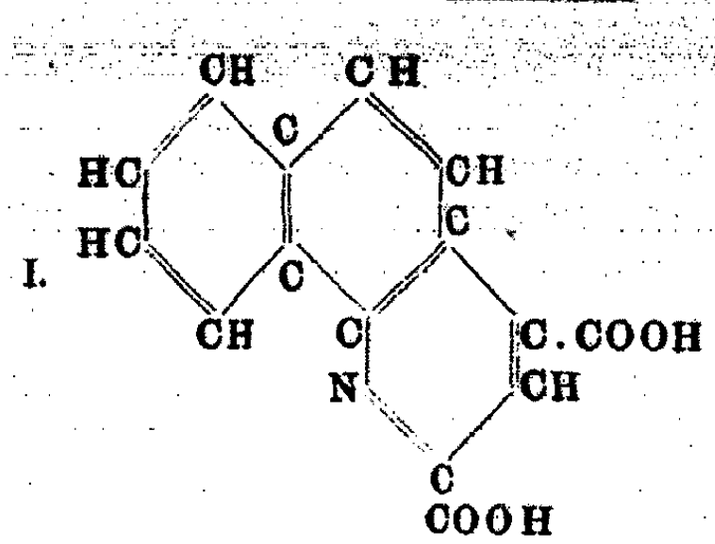


Durch weitere Oxydation dieser Dicarbonsäuren oder auch direct der α-Cinnamenylnaphtocinchoninsäuren mittelst Kaliumpermanganats in der Wärme bilden sich unter Abspaltung von Kohlensäure Phenylenpyridinketondicarbonsäuren,



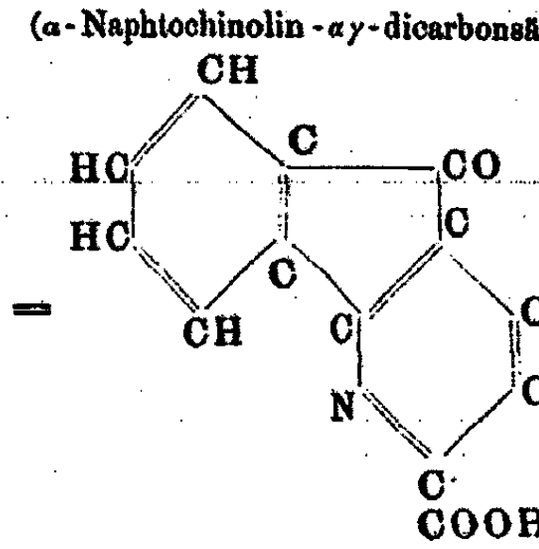
, wie es die folgenden aufgelösten Formeln erläutern:

[1]) Doebner und Peters, diese Berichte XXII, 3006.

I. 

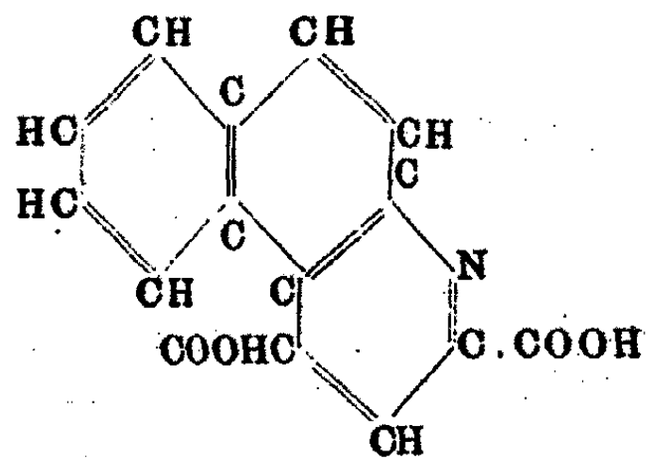
+ O_4

(α-Naphtochinolin-αγ-dicarbonsäure).

= 

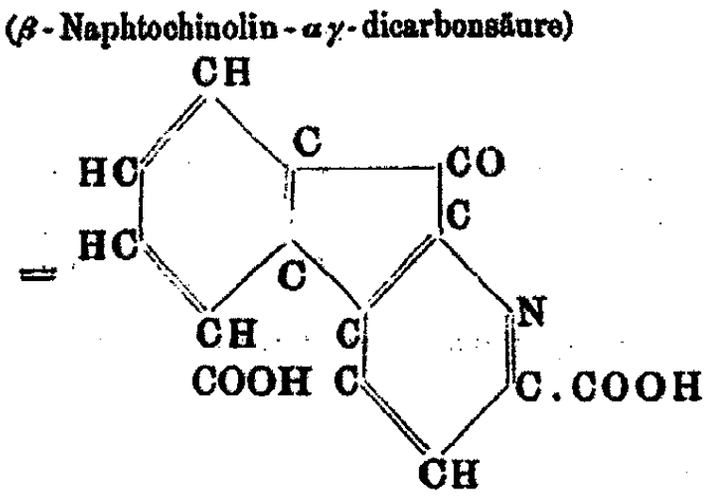
+ CO_2 + H_2O

(α-Phenylenpyridinketon-αγ-dicarbonsäure).

II. 

+ O_4

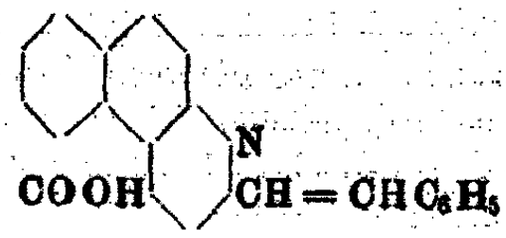
(β-Naphtochinolin-αγ-dicarbonsäure)

= 

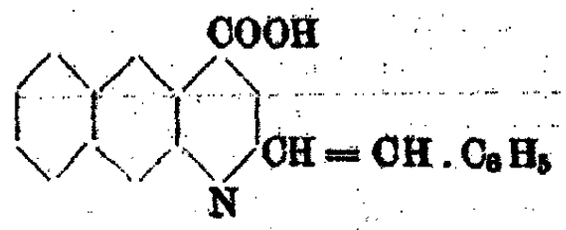
+ CO_2 + H_2O

(β-Phenylenpyridinketon-αγ-dicarbonsäure).

Die Constitution der β-Naphtochinolindicarbonsäure ist durch die Ueberführung in das bekannte β-Naphtochinolin, sowie in die Dicarbonsäure des β-Phenylenpyridinketons sichergestellt. Hierdurch ist auch für die α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure die phenanthrenähnliche Structur



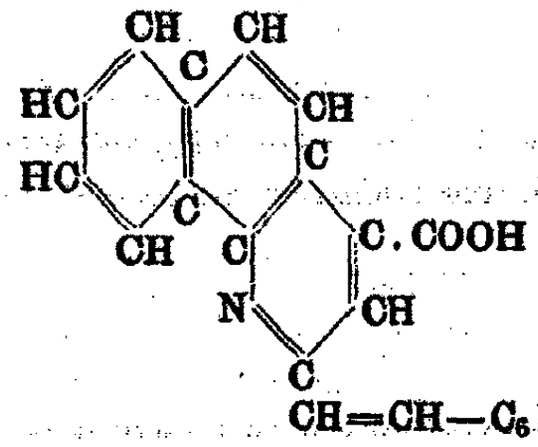
erwiesen, die andere, ebenfalls denkbare, dem Anthracen entsprechende Formel:



hingegen ausgeschlossen. Es ist hierdurch gleichzeitig die Frage nach dem Verlauf der zwischen β-Naphtylamin, Brenztraubensäure und Aldehyden stattfindenden Reaction gelöst — eine Frage, welche bei der Untersuchung der α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure [1]) nicht beantwortet werden konnte.

Experimenteller Theil.

I. α-Naphtylamin, Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure.
α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure,



Die Darstellung der α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure kann sowohl in ätherischer Lösung in der Kälte, als in erwärmter alkoholischer Lösung ausgeführt werden. In ersterem Falle löst man je 1 Mol. Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure in Aether und lässt die ätherische Lösung von 1 Mol. α-Naphtylamin unter steter Abkühlung

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 135.

allmählich zufliessen. Nach wenigen Stunden scheidet sich die α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure reichlich in feinen, gelben Krystallen aus, die man zweckmässig bald abfiltrirt, da die nach längerem Stehen aus dem Filtrat sich noch ausscheidende Säure stark mit harzigen Producten durchsetzt ist. Die Säure wird mit Aether ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Aus 48 g Brenztraubensäure wurden 36 g der Säure erhalten. Etwas günstiger (etwa 90 pCt. der angewandten Brenztraubensäure) gestaltet sich die Ausbeute an der Säure, wenn dieselbe durch mehrstündiges Erwärmen der Agentien in alkoholischer Lösung dargestellt wird [1]).

Die α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure krystallisirt aus Eisessig in citronengelben, feinen Nadeln, die bei 256° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Petroleumäther, etwas leichter in Alkohol, Aceton und Eisessig. Unter Zusatz von wenig concentrirter Salzsäure löst sie sich sowohl in Alkohol als in Aceton beim Kochen sehr leicht auf und scheidet sich beim Erkalten in büschelförmig gruppirten, orangerothen Nadeln ab. In verdünnten Säuren ist sie schwer löslich, leichter in heissen, concentrirten Säuren. Die sauren Lösungen zeigen grüne Fluorescenz.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung: $C_{22}H_{15}NO_3$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	81.23	81.02	—	pCt.
H	4.62	4.76	—	»
N	4.31	—	4.30	»

Salze.

Die Alkalisalze der Säure scheiden sich beim Erkalten der erwärmten Lösung der Säure in überschüssigen Aetzalkalien in seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln ab. In Wasser sind dieselben leicht löslich.

Die Salze der alkalischen Erden werden als hellgelbe, flockige Niederschläge aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes durch die Lösungen der Salze der alkalischen Erden gefällt; dieselben sind in heissem Wasser löslich, wurden aber nicht krystallisirt erhalten.

Das Baryumsalz $(C_{22}H_{14}NO_3)_2Ba + 2H_2O$ enthält zwei Molekül Wasser, die bei 110° entweichen.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	4.38	4.68 pCt.
Ba	16.69	16.62 »

[1]) Vergl. diese Berichte XX, 3007.

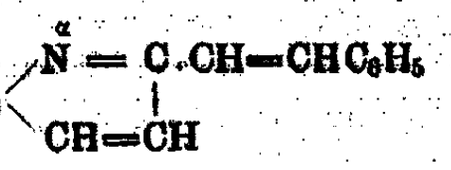
Das Kupfersalz $(C_{23}H_{14}NO_2)_2Cu + H_2O$ ist ein grüngelber, flockiger Niederschlag, verliert bei 115° 1 Molekül Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2.47	2.80 pCt.
Cu	8.70	8.70 »

Das Silbersalz $C_{23}H_{14}NO_2Ag$ ist ein voluminöser, gelblicher Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	25.00	24.75 pCt.

Auch das Zinksalz, Bleisalz, Quecksilbersalz werden als flockige, gelbe Niederschläge gefällt.

α-Cinnamenyl-α-naphtochinolin, $C_{10}H_6$ 

Die α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure wird durch Destillation für sich oder mit Natronkalk ziemlich glatt zerlegt in Kohlensäure und α-Cinnamenyl-α-naphtochinolin. Dasselbe geht als rothgelbes Oel über, welches beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in Rhomboëder-ähnlichen Krystallen sich ausscheidet; aus einem Gemisch von Aether und Alkohol oder Benzol und Alkohol krystallisirt es in hellgelben, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 104° schmelzen. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol; die Lösungen zeigen eine schwach blaue Fluorescenz. In verdünnten Mineralsäuren ist sie schwer löslich, ebenso in heisser concentrirter Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure sowie Eisessig lösen sie in der Wärme leicht auf. Die Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz.

Die Formel $C_{21}H_{13}N$ wird durch die Analyse bestätigt:

	Berechnet für $C_{21}H_{15}N$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	89.68	89.51	— pCt.
H	5.34	5.49	— »
N	4.98	—	5.12 »

Das Pikrat $C_{21}H_{15}N, C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich bei Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung zur ätherischen Lösung des α-Cinnamyl-α-naphtochinolins als gelber, fein krystallinischer Niederschlag ab und krystallisirt aus heissem Alkohol oder Benzol in goldgelben, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 230°.

	Berechnet	Gefunden
N	10.98	10.82 pCt.

Das Dichromat $(C_{21}H_{15}N)_2, Cr_2O_7H_2$ krystallisirt aus Eisessig in orangerothen, feinen Prismen, in Wasser ist es fast unlöslich.

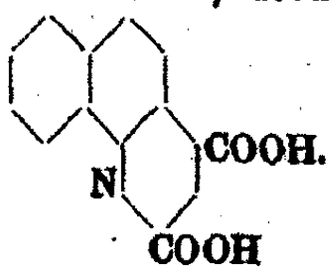
	Berechnet	Gefunden
Cr	13.42	13.59 pCt.

Das Platinsalz $(C_{21}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ erhält man durch Zusatz einer alkoholischen Platinchloridlösung zu der mit concentrirter Salzsäure angesäuerten Lösung der Base in Alkohol als einen orangegelben, fein krystallinischen Niederschlag, sowohl in Wasser als in Alkohol schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	3.56	3.47 pCt.
Pt	19.54	19.76 »

Oxydation der α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure durch Kaliumpermanganat in der Kälte.

α-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure,



20 g α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure werden mit der zur Neutralisation nöthigen Menge Kalilauge übergossen und in 3 L Wasser gelöst. In die kalte Lösung wird eine 5procentige Lösung von 26.5 g Kaliumpermanganat allmählich unter Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen, und vor jedem neuen Zusatz die Entfärbung der Chamäleonlösung abgewartet. Nach etwa 12stündiger Einwirkung ist die Oxydation beendigt, der Ablauf der Reaction wird durch das Verschwinden des Benzaldehydgeruchs angezeigt. Das Mangansuperoxyd wird hierauf abfiltrirt, der Niederschlag mit Wasser einige Male ausgekocht, die vereinigten Filtrate bis auf etwa 1 Liter eingedampft. Aus der Lösung wird durch verdünnte Salzsäure hierauf die α-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure als citrongelber Niederschlag abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Aus 20 g der ursprünglichen Säure wurden 11 g der α-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure erhalten.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in grünlich gelben, concentrisch gruppirten, glänzenden Nadeln, die bei 278° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, Aether, kaltem Alkohol, Benzol, Petroleumäther, löslich in heissem Alkohol, Aceton, Eisessig, Amylalkohol. In verdünnten Säuren ist sie schwer löslich, leicht dagegen in heissen concentrirten Mineralsäuren, aus denen sie beim Erkalten krystallisirt.

Die Analyse bestätigt die Formel $C_{15}H_9NO_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	67.42	67.61	—	pCt.
H	3.37	3.80	—	»
N	5.24	—	5.19	»

Von den Salzen der α-Naphtochinolindicarbonsäure sind diejenigen der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser sehr leicht löslich.

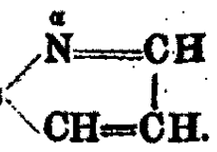
Das **Silbersalz**, $C_{15}H_7NO_4Ag_2$ wird aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Silbernitrat als weisser, flockiger Niederschlag gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44.91	44.92 pCt.

Das **Kupfersalz**, $(C_{15}H_7NO_4)Cu + 2H_2O$, scheidet sich bei Zusatz von Kupferacetat zur Lösung des Ammoniumsalzes als schmutzig grüner, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Es enthält 2 Mol. Wasser, die bei 110° entweichen.

Ber. für $(C_{15}H_7NO_4)Cu + 2H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
$2H_2O$	9.88	9.72	10.17	—	pCt.
Cu	17.40	—	—	17.66	»

Das Blei- und Cadmiumsalz sind weisse Niederschläge.

α-Naphtochinolin, $C_{10}H_6$ 

Die α-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure wird beim Destilliren zerlegt in Kohlensäure und α-Naphtochinolin, welches als gelbbraunes Oel überdestillirt und in der Vorlage beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Base krystallisirt aus der ätherischen Lösung in farblosen, langen, strahlig angeordneten Prismen, welche bei 50° schmelzen, und ist identisch mit dem von Skraup und Cobenzl[1]) aus α-Naphtylamin mittelst Glycerin und Schwefelsäure dargestellten α-Naphtochinolin. Die Identität wurde noch durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt.

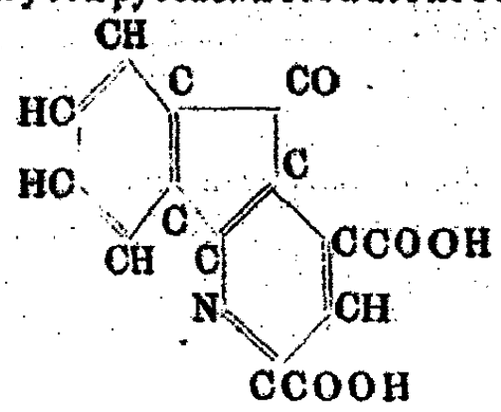
Das **Platinsalz**, $(C_{13}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ wird aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid in hellgelben Nadeln gefällt.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	4.46	4.57 pCt.
Pt	24.48	24.30 »

[1]) Skraup und Cobenzl, Monatsh. für Chem. 2, 163; 4, 436.

Oxydation der α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure durch Kaliumpermanganat in der Wärme.

α-Phenylenpyridinketondicarbonsäure,



Die α-Naphtochinolin-αγ-dicarbonsäure wird, wie bereits erwähnt, durch eine erwärmte Lösung von Kaliumpermanganat unter Abspaltung von Kohlensäure zu α-Phenylen-pyridinketon-dicarbonsäure oxydirt.

Dieselbe kann indess auch direct aus α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure dargestellt werden, indem die im ersten Stadium der Oxydation gebildete α-Naphtochinolin-αγ-dicarbonsäure sofort weiter oxydirt wird. Man operirt dann nach folgendem Verfahren: 20 g α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure werden mit 5 g Kalihydrat in 2 Liter Wasser gelöst. Zu der im Wasserbad auf etwa 80—90° erwärmten Lösung wird eine 5 procentige Lösung von 53 g Kaliumpermanganat allmählich in kleinen Portionen zugesetzt.

Nach Beendigung der Oxydation wird das Mangansuperoxyd abfiltrirt, mit Wasser wiederholt ausgekocht, die gesammte Flüssigkeit eingedampft.

Beim Neutralisiren mit Salzsäure scheidet sich die neue Säure als gelber Niederschlag ab und wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 6—7 g reiner Säure aus 20 g des Ausgangsproductes. Als Nebenproduct entsteht Benzoësäure. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{15}NO_2 + O_8 = C_{14}H_7NO_5 + C_7H_6O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Noch besser ist die Ausbeute an der Säure, wenn man zu ihrer Darstellung von der reinen α-Naphtochinolin-αγ-dicarbonsäure ausgeht.

Die Analyse der neuen Säure gab die der Formel $C_{14}H_7NO_5$ entsprechenden Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	62.49	62.05 pCt.
H	2.60	2.95 »
N	5.17	— »

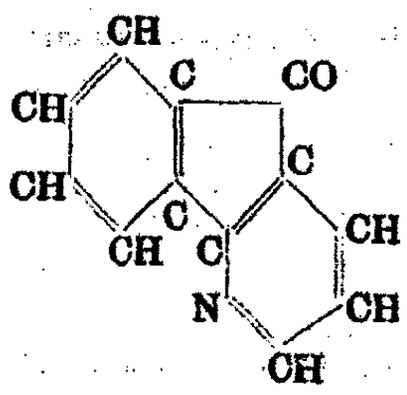
Die α-Phenylen-pyridinketon-dicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 264°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroleumäther, löslich in heissem Wasser, Aceton, Eisessig. In Alkalien löst sie sich mit rothgelber Farbe auf.

Von den Salzen der α-Phenylenpyridinketondicarbonsäure wurde das Silbersalz $C_{14}H_5NO_5Ag_2$ analysirt. Dasselbe wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als voluminöser, gelblicher Niederschlag gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44.72	44.44 pCt.

Auch durch die Salzlösungen der anderen schweren Metalle werden schwer lösliche Niederschläge erzeugt.

α-Phenylenpyridinketon,



Durch Destillation wird die Säure in Kohlensäure und α-Phenylenpyridinketon zerlegt, welches beim Erkalten sofort erstarrt. Es wird, um es von kleinen Mengen unveränderter Säure zu trennen, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Natronlauge in feinen Nadeln gefällt. Die Base krystallisirt aus Aether oder einem Gemisch von Alkohol und Aether in feinen, bei 141° schmelzenden Nadeln. Die geringe Menge Substanz reichte zu einer Analyse nicht aus, genügte indess, um die Base zu identificiren. Das Pikrat scheidet sich aus ätherischer Lösung in rothgelben Nadeln aus, die bei 197° schmelzen.

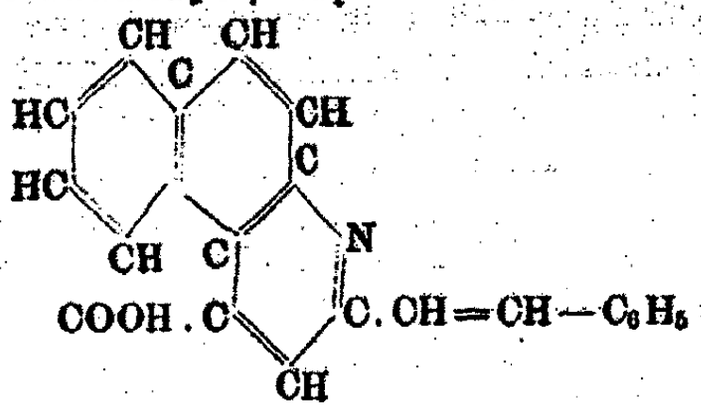
Dieselben Eigenschaften besitzt das von Skraup und Cobenzl[1]) beschriebene α-Phenylenpyridinketon.

---

[1]) Skraup und Cobenzl, Monatshefte für Chemie 4, 436; diese Berichte XVI, 2309.

II. β-Naphtylamin, Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure.

α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure,



Die α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure wird aus β-Naphtylamin, Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure wie die Säure aus α-Naphtylamin dargestellt, entweder in ätherischer Lösung in der Kälte oder in erwärmter alkoholischer Lösung. Sie wird, nachdem sie mit Aether ausgewaschen ist, durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure gereinigt. Auch durch Umkrystallisiren ihres Natriumsalzes kann sie in den Zustand der Reinheit übergeführt werden. Aus 44 g Brenztraubensäure wurden in ätherischer Lösung 47 g, in alkoholischer 55 g der reinen Säure gewonnen.

Die α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure krystallisirt in citronengelben, glänzenden Nadeln, die bei 305° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in Aceton, Eisessig, sowie in heissem Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten undeutlich krystallinisch ausscheidet, während sie bei Zusatz von Salzsäure gut krystallisirt.

Nach der Analyse besitzt die Säure die Formel: $C_{29}H_{15}NO_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	81.23	80.89	—	pCt.
H	4.62	4.85	—	»
N	4.31	—	4.35	»

Die Alkalisalze der Säure sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Das Kaliumsalz bildet feine, weisse, seideglänzende Nadeln. Das etwas schwerer lösliche Natriumsalz krystallisirt in büschelförmig angeordneten, weissen Nadeln. Auch das Ammoniumsalz bildet weisse Nadeln.

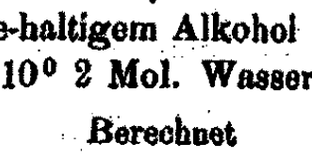
Die Salze der alkalischen Erden werden aus dem Ammoniumsalz durch Fällung erhalten; sie sind citronengelbe, krystallinische Niederschläge, in heissem Wasser löslich. Das Strontiumsalz und Magnesiumsalz krystallisiren besonders gut in feinen, gelben Nadeln.

Das Silbersalz, $C_{29}H_{14}NO_2Ag$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	25.00	24.81 pCt.

Das Zinksalz, Bleisalz, Quecksilberoxydul- und Oxydsalz sind gelbe unlösliche Niederschläge, das Kupfersalz bildet gelbgrüne Flocken.

α-Cinnamenyl-β-naphtochinolin.



Die α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure spaltet sich beim Erhitzen für sich, noch glatter beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Natronkalk in Kohlensäure und α-Cinnamenyl-β-naphtochinolin.

Letzteres destillirt über 360° als rothbraunes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln, oder auch in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 175° schmelzen. Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Eisessig. In Mineralsäuren ist sie schwer löslich.

Die Analysen stimmen zur Formel: $C_{21}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	89.68	89.80	—	pCt.
H	5.34	5.43	—	»
N	4.98	—	5.18	»

Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, wird durch Zusatz von alkoholischem Platinchlorid zu der Lösung der Base in Salzsäure-haltigem Alkohol in orangegelben Blättchen erhalten. Es verliert bei 110° 2 Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	3.56	3.69 pCt.
Pt	19.54	19.60 »

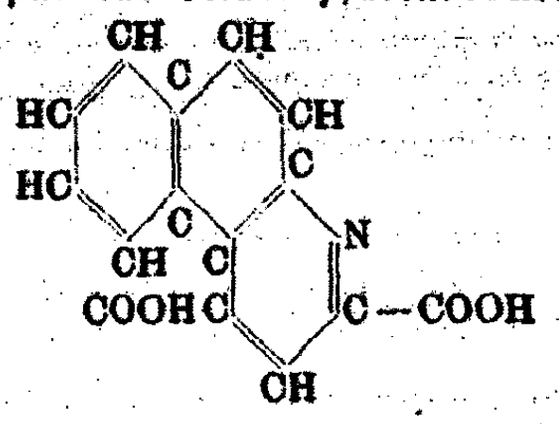
Das Dichromat, $(C_{21}H_{15}N)_2H_2Cr_2O_7$, wird aus der essigsauren Lösung der Base durch eine Lösung von Chromsäure oder Kaliumdichromat als gelber Niederschlag gefällt und krystallisirt aus Eisessig in gelben, kreuzförmig gruppirten Nadeln. Bei längerem Kochen seiner Lösung findet Oxydation statt.

	Berechnet	Gefunden
Cr	13.44	13.70 pCt.

Das Pikrat, $C_{21}H_{15}N, C_6H_3N_3O_7$, ist in Aether schwer löslich, krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 254°.

	Berechnet	Gefunden
N	10.98	11.13 pCt.

β-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure.



Die Oxydation der α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure durch Kaliumpermanganat in der Kälte wird ebenso ausgeführt, wie es für die isomere Säure bereits beschrieben wurde. Aus 20 g der Säure wurden 12 g der β-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure erhalten.

Die β-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, hellgelben Nadeln, welche bei 288° schmelzen. Sie ist schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol, Benzol, Petroläther, Chloroform, löslich in Eisessig und heissem Alkohol. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sie sich leicht, in verdünnten Mineralsäuren ist sie in der Wärme, in concentrirten bei gewöhnlicher Temperatur löslich.

Die Analyse der Säure ergab folgende Werthe:

	Ber. für $C_{15}H_9NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	67.42	67.37	— pCt.
H	3.37	3.58	— »
N	5.24	—	5.22 »

Von den Salzen wurden das Baryumsalz und das Silbersalz analysirt.

Das **Baryumsalz**, $C_{15}H_7NO_4Ba + H_2O$, entsteht als weisser, flockiger Niederschlag durch Fällung der Lösung des Ammoniaksalzes durch Chlorbaryum; es verliert bei 110° 1 Molekül Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	4.29	4.58	— pCt.
Ba	32.62	—	32.20 »

Das **Silbersalz**, $C_{15}H_7NO_7Ag_2$, ist ein weisses, schwer lösliches Pulver.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44.91	45.60 pCt.

β-Naphtochinolin.

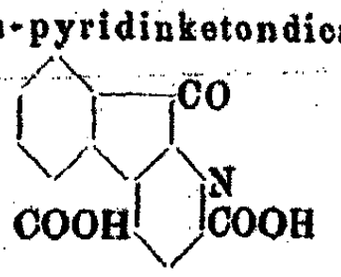
Die Spaltung der β-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure in Kohlensäure und β-Naphtochinolin erfolgt leicht durch Destillation der freien Säure. Die Base geht weit über 300° als gelbrothes Oel über,

welches beim Erkalten erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in weissen Blättchen, welche bei 90° schmelzen. Die Base zeigt alle diejenigen Eigenschaften, welche von Skraup und Cobenzl[1]) für das β-Naphtochinolin angegeben werden. Der Schmelzpunkt des Pikrats wurde in Uebereinstimmung damit bei 251° beobachtet. Durch die Analyse des Platinsalzes wurde die Identität noch bestätigt.

Das Platinsalz $(C_{13}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ wird aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid in hellgelben Nadeln gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.76	24.51 pCt.

β-Phenylen-pyridinketondicarbonsäure.



Die Oxydation der α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure durch Kaliumpermanganat in der Wärme geht in derselben Richtung vor sich, wie diejenige der isomeren Säure aus α-Naphtylamin, indem die in erster Linie gebildete β-Naphtochinolindicarbonsäure zur β-Phenylen-pyridinketondicarbonsäure weiter oxydirt wird.

Die Oxydation wurde genau unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt, wie diejenige der isomeren Säure.

Aus 20 g α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure wurden 6 g der Ketonsäure erhalten. Die Säure wird aus der vom Mangansuperoxyd getrennten alkalischen Lösung durch Salzsäure als schwefelgelber, krystalliniecher Niederschlag abgeschieden.

Die β-Phenylenpyridinketondicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser oder heissem Alkohol in citronengelben Nadeln, welche bei 284° schmelzen. Sie ist in der Kälte schwer löslich in Wasser und Alkohol, ebenso in Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther. In Aceton, Amylalkohol und Eisessig ist sie leicht löslich. Die Säure ist sehr hygroskopisch, es gaben daher anfangs die Analysen einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Erst bei 140° gelingt es, das Wasser vollständig zu entfernen. Die bei dieser Temperatur getrocknete Säure gab die der Formel $C_{14}H_7NO_5$ entsprechenden Werthe.

---

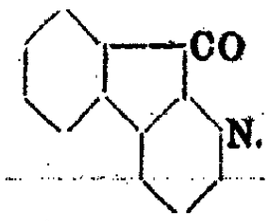
[1]) Skraup und Cobenzl, Monatshefte f. Chemie 4, 436; diese Berichte XVI, 2306; vergl. Seitz, diese Berichte XXII, 263.

Ber. für $C_{14}H_7NO_5$		Gefunden	
C	62.45	62.29	— pCt.
H	2.60	2.67	— »

Das **Silbersalz**, $C_{14}H_5NO_5Ag_2$, wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44.72	44.46 pCt.

β-Phenylenpyridinketon,



Erhitzt man die β-Phenylenpyridinketondicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so destillirt unter Kohlensäureentwickelung über 300° ein gelbbraunes Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Dasselbe ist eine Base, sie löst sich in verdünnter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Alkalien in farblosen Nadeln wieder ausgeschieden. Der Analyse des Platinsalzes zufolge ist die Substanz das **β-Phenylenpyridinketon**. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche bei 128—129° schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich. Alkohol löst die Base leicht auf.

Das **Platinsalz**, $(C_{12}H_7NO,HCl)_2,PtCl_4 + 2H_2O$, wird aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorid in schönen, orangegelben Nadeln abgeschieden. Das lufttrockene Salz verliert bei 110° 2 Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	4.45	4.35 pCt.
Pt	24.08	24.05 »

186. A. Hantzsch und Alfred Werner: Bemerkungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie wir in einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung: »über räumliche Anordung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen« entwickelt haben, führt die Ersetzbarkeit von (CH)''' durch N''', besonders auch in ringförmigen Gebilden, zu dem Schlusse, dass in derartigen stickstoffhaltigen Molekülen, wie z. B. $CH{\equiv}N$, $C_5H_5{\equiv}N$ u. s. w., die drei Valenzen des Stickstoffatoms nicht in einer Ebene gelegen sein können, sondern nach drei Ecken eines Tetraëders hin gerichtet sein müssen, dessen vierte vom Stickstoffatome selbst eingenommen wird. Bei weiterer Verfolgung dieser Vorstellung ergiebt sich die Möglichkeit, dass Körper mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, von der Form $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C{=}N{-}Z$, gleich Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, von der Form $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C{=}(CH){-}Z$, in je zwei stereochemischen Isomeren auftreten könnten:

$$\begin{matrix}X{-}C{-}Y\\ \quad\|\\ Z{-}N\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}X{-}C{-}Y\\ \quad\|\\ N{-}Z\end{matrix}$$

und consequenter Weise musste auch berücksichtigt werden, dass ebenso für Körper mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen von der Form X—N=N—Y stereochemische Isomerie denkbar wäre im Sinne der Formeln:

$$\begin{matrix}X{-}N\\ \quad\|\\ Y{-}N\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}X{-}N\\ \quad\|\\ N{-}Y\end{matrix}$$

Als Beispiele für den ersteren Fall erscheinen nach unserer Theorie die zwei isomeren Oxime des Benzaldehyds, die zwei Benzilmonoxime, die drei Benzildioxime, und vielleicht auch, wie allerdings nur angedeutet wurde, die verschiedenen »Modificationen« von Derivaten der Benz- resp. Anishydroxamsäure. Für den letzteren Fall wurden »als zur Zeit einziges Beispiel für die Existenz stereochemisch isomerer Azoverbindungen« zwei von Janovsky aufgefundene, angeblich structuridentische Trinitroazotoluole und in gewissem Sinne auch zwei angeblich verschiedene Parazoxytoluole desselben Chemikers ausgeführt.

Diese Entwickelungen möchten wir in Folgendem in einer Hinsicht allerdings berichtigen, im übrigen indessen aufrecht erhalten, ergänzen und erweitern, dabei auch wenigstens gegen die wesentlich-

sten Einwände vertheidigen, welche V. Meyer in seinem inzwischen erschienenen Vortrage über die »Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung« [1]) gegen dieselben erhoben hat. Auf alle streitigen Punkte einzutreten, verbietet die Rücksicht auf möglichste Kürze, und aus demselben Grunde werden wir es auch möglichst vermeiden, die Hypothese V. Meyer's und K. Auwers' einer so eingehenden Kritik zu unterziehen, wie sie die unserige in genanntem Vortrage erfahren hat. Die inzwischen erschienene inhaltreiche Habilitationsschrift von Auwers »die Entwickelung der Stereochemie«, die eigenartigen Ansichten Behrend's[2]) und die Betrachtungen und Berechnungen Naumann's [3]) sind zwar sehr bemerkenswerth, brauchen indess, höchstens mit Ausnahme der ersterwähnten Schrift, nicht in die Discussion hereingezogen zu werden. Dagegen wird sich später Gelegenheit darbieten, die Entwickelungen C. Bischoff's[4]) zu berühren und zum Theil zu verwerthen.

Zunächst muss indess erwähnt werden, dass die oben angeführten Beispiele für die angebliche Existenz verschiedener, aber structuridentischer Azoverbindungen ein ähnliches Schicksal zu erfahren scheinen, wie die von Auwers und V. Meyer anfangs vermutheten Vorkommnisse stereochemischer Isomerie nach Art der Oxime des Benzils bei stickstofffreien Körpern. Wie sich die angeblich zweite Tetramethylbernsteinsäure[5]) bei genauerer Untersuchung in den Händen dieser Forscher in Trimethylglutarsäure, die angeblich zweite Tri-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 567.
[2]) Diese Berichte XXIII, 454.
[3]) Diese Berichte XXIII, 477.
[4]) Diese Berichte XXIII, 620 ff.
[5]) Für überflüssig halten wir es, auf einen polemischen Artikel des Hrn. Willgerodt (Journ. f. pract. Chem. 41, 291) zu erwidern, nach welchem wir seine Ansichten, trotz ihrer ausdrücklichen Erwähnung, nicht gebührend berücksichtigt hätten. Wir überlassen es gern einer objectiven Kritik, sich ein Urtheil zu bilden über den Werth der sogen. Theorie des Hrn. Willgerodt, welche einzig auf der Vermuthung der Existenz von zwei verschiedenen strukturidentischen Hydrazinderivaten basirt und z. B. für HNO_3, HNO_2 und $H_2N.OH$ je drei Schemata für je drei Isomere aufzeichnet, und begnügen uns zur Charakteristik seiner Polemik mit der Wiedergabe nur eines Satzes; Hr. Willgerodt schreibt auf S. 293: »Wenn Hr. Hantzsch .. behauptet: indess ist dieser Gedanke .. von keiner Seite weiter verfolgt worden, so muss ich ihm auch darin widersprechen. Wohl habe ich seit 1888 nichts wieder .. veröffentlicht; selbstverständlich aber habe ich meinen Gedanken .. immer mehr und mehr Raum gegeben.« Wir bedauern nur, dass es uns unmöglich ist, die Ansprüche des Hrn. Willgerodt auf Berücksichtigung seiner unveröffentlichten Gedanken zu befriedigen.

carballylsäure Gutchonet's in gewöhnliche Bernsteinsäure verwandelte, so haben Klinger und Zuurdeeg [1]) in einer sehr sorgfältig durchgeführten, unmittelbar nach dem Drucke unserer Arbeit erschienenen Untersuchung dargethan, dass die beiden angeblich verschiedenen und dabei structuridentischen Trinitroazotoluole als solche nicht existiren. Unter diesen Umständen würden wir auch die beiden angeblich isomeren Azoxytoluole Janovsky's in derselben Richtung untersucht haben, wenn nicht H. Goldschmidt, von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, bereits Hrn. Stöcker im hiesigen Laboratorium mit dieser Aufgabe betraut hätte. Auch hier scheint sich übrigens diese angebliche Isomerie nach Privatmittheilung genannter Herren ganz ähnlich aufklären zu sollen. Allerdings haben wir bei genauer Durchsicht der sehr umfangreichen Literatur noch einige ältere Notizen aufgefunden, welche die Existenz verschiedener structuridentischer Azoverbindungen anzudeuten scheinen. Dieselben sind indessen von dem Einen von uns (Werner) bereits als irrthümlich erkannt worden, worüber später besonders berichtet werden wird. Bis jetzt sind also stereochemisch isomere Azoverbindungen nicht nachgewiesen. Allein so sehr wir bedauern, uns auf die Angaben Janovsky's verlassen zu haben, so möchten wir uns doch gegenüber der Bemerkung V. Meyer's, dass wir bei Ausdehnung unserer Hypothese auf die Azoverbindungen das Gebiet des Thatsächlichen verlassen hätten, damit rechtfertigen, dass die consequente Durchführung unseres Gedankens auch diese Körperklasse nothwendig berühren musste.

Wichtigere Einwürfe V. Meyer's beziehen sich auf unsere Deutung der isomeren Oxime. Zunächst bezweifelt derselbe die Structurgleichheit und damit auch die stereochemische Isomerie der zwei Benzaldoxime.

Da eine alsbald erscheinende Abhandlung H. Goldschmidt's wichtige Stützpunkte für die Richtigkeit unserer Ansicht beibringen wird, so verzichten wir darauf, noch ausführlicher als bisher [2]) nachzuweisen, dass bereits auf Grund der bisher bekannten Thatsachen die Structurgleichheit dieser Oxime gefolgert werden musste. Die Auffindung eines am Stickstoff benzilirten Aethers von der Formel $C_6H_5-C(=N\,C_7H_7)-O$ und die Versuche Dittrich's [3]) beweisen uns nicht die präformirte Anwesenheit der Imidgruppe im Isobenzaldoxim, sondern bestätigen unter Berücksichtigung anderer Thatsachen nur

[1]) Diese Berichte XXII, 2013.
[2]) Diese Berichte XXIII, 15.
[3]) Diese Berichte XXIII, 598.

die bereits nachgewiesene Tautomerie der Oxime speciell auch für die Oxime des Benzaldehydes. Die Oxime vermögen eben allgemein im Sinne zweier Formeln mit den Gruppen

$$C=N-OH \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C-NH \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$$

zu reagiren, so dass auch von jedem der beiden Benzaldoxime ein Aether der Form $C=N-NR$ und $\begin{matrix} C-NR \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$ abzuleiten ist. Eine directe Bestätigung hierfür finden wir bereits in Beckmann's Untersuchungen, nach welchen sich ausser dem festen und daher ausschliesslich isolirten »Stickstoffäther« von obiger Formel bisweilen grosse Mengen öliger Producte bilden, welche sich wie »Sauerstoffäther« verhalten; desgleichen in Auwers' und V. Meyer's Untersuchungen selbst, nach welchen von jedem stereochemisch isomeren Benziloxim (ausgenommen vom γ-Dioxim) je zwei structurisomere Aether bestehen. Allein, wie erwähnt, wir überlassen Goldschmidt die ausführliche Entwicklung dieser Verhältnisse, und bemerken nur in dieser Beziehung noch Folgendes: Die ältere Structurformel für das Isobenzaldoxim $\begin{matrix} C_6H_5-C-NH \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$ dürfte auch schon deshalb kaum haltbar sein, weil sie als Zwischenform von

$$C_6H_5-CH=NOH \text{ und } C_6H_5-CO-NH_2$$

erscheint, d. i. weil sich nach ihr das Isoxim leicht in Benzamid umwandeln sollte, während es gerade entgegengesetzt, aber übereinstimmend mit unserer Raumformel $\begin{matrix} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-OH \end{matrix}$ unter Abspaltung von Wasser in Benzonitril übergeht. Die neuere, von V. Meyer übrigens nur vermuthungsweise aufgestellte Structurformel

$$C_6H_5-C\equiv N<\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$$

müsste bei der Entstehung des Isoxims aus gewöhnlichem Benzaldoxim $C_6H_5CH:NOH$ eine bisher noch nie beobachtete und daher nicht sehr wahrscheinliche Atomverschiebung annehmen; auch sind ihr die Eigenschaften des Isoxims nicht günstig; muss man doch nach dem, was wir über die Additionsproducte von Halogenwasserstoffsäuren an Nitrile wissen, wohl daran zweifeln, ob Körper der Form

$$-C\equiv N<\begin{matrix} H \\ X \end{matrix},$$

und vor allem Ammonium-ähnliche Hydrate $-C\equiv N<^{H}_{OH}$ existenzfähig seien.

Allein wie dem auch sei, jedenfalls ist es bisher nicht gelungen, eine den Eigenschaften und den Beziehungen des Isobenzaldoxims zum gewöhnlichen Oxim entsprechende Structurformel aufzustellen; solange dies nicht geschehen ist, halten wir unsere stereochemischen Formeln der beiden Benzaldoxime

$$C_6H_5-C-H \quad \text{und} \quad C_6H_5-C-H$$
$$\| \qquad\qquad\qquad \|$$
$$HO-N \qquad\qquad N-OH$$

und damit auch unsere Hypothese über die Ursache dieser Isomerie aufrecht; denn die Annahme von Auwers und V. Meyer vermag wohl die Stereo-Isomerie der Oxime des Benzils, nicht aber derer des Benzaldehydes zu erklären.

Ferner wird die von Auwers gemachte Beobachtung, dass das unsymmetrische Oxim, $C_6H_5.CNOH.C_6H_4CH_3$, nicht in zwei Formen aufgefunden wurde, zu einem Einwande gegen unsere Theorie verwendet, gegen welchen wir uns von vornherein verwahrt haben [1]). Wenn man überhaupt negative Resultate als positive Beweise verwerthen wollte, so könnte man sich in ähnlicher Weise gegen die Hypothese von Auwers und V. Meyer richten; man dürfte fragen, warum da den Benzildioximen ähnliche Isomerien bei anderen Benzilderivaten noch nicht beobachtet worden sind; da die hierfür gegebene Erklärung, dass gerade Phenyl und Oximid annähernd gleiche Negativität besässen, doch noch nicht bewiesen ist; so dürfte man schon in der Existenz von nur 2 Benzilmonoximen einen Beweis für unsere, und in dem Fehlen des dritten Isomeren einen Gegenbeweis gegen die andere Theorie erblicken; so dürfte man bezüglich der Oxime im allgemeinen umgekehrt wie Auwers in dem obigen Falle fragen:

Wenn das Isobenzaldoxim dem gewöhnlichen Oxim structurisomer ist, warum lassen sich nicht bei allen unsymmetrischen und auch symmetrischen Oximen, also z. B. beim Acetophenoxim und Benzophenoxim diese zweiten Structurisomeren auffinden? Nach V. Meyer könnte dies auf der Anwesenheit eines beweglichen Wasserstoffatomes in den Aldoximen, bezw. auf dem Fehlen eines solchen in den Ketoximen beruhen. Allein dann dürfte man wieder fragen, warum diese Structurisomeren nicht bei den Aldoximen überhaupt, oder wenigstens bei denjenigen bekannt sind, deren oben besprochene structurisomere Aether bestehen? Ein Grund hierfür ist bei Annahme der Structur-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 27 und 28.

verschiedenheit der Benzaldoxime nicht ersichtlich, bei Annahme stereochemischer Isomerie derselben dagegen zwar nicht bestimmt nachgewiesen, aber doch sehr wohl denkbar:

Wenn wir zur Erklärung der geometrischen Isomerie bei Stickstoffverbindungen die Annahme machen, dass die drei Affinitäten des Stickstoffatomes von vornherein (bei Körpern der Form NR'_3) in einer Ebene liegen, aber unter gewissen, wenn auch vorläufig nicht bestimmten Umständen eine Ablenkung aus der Ebene erfahren, so wird es uns bei Berücksichtigung der merkwürdigen Untersuchungen und scharfsinnigen Speculationen Bischoff's [1]) über »dynamische Isomerie« noch wahrscheinlicher als vorher, dass bestimmte, wenn auch noch unbekannte räumliche Lagerungsverhältnisse der an Stickstoff gebundenen Radicale das Erscheinen bezw. Fehlen stereochemischer Isomerie bei Stickstoffverbindungen verursachen, dass also die Affinitäten des Stickstoffatomes bei bestimmter räumlicher Gestaltung dieser Radicale und durch dieselbe aus der Ebene herausgedrängt werden [2]). Bischoff und V. Meyer selbst haben den Einfluss des Methyls auf die Existenz und die Eigenschaften von Raumisomeren hervorgehoben; wenn z. B. von den Dimethylderivaten der Fumar- und Maleïnsäure das erstere, obgleich es das beständigere sein sollte, nach Bischoff und Voit [3]) noch gar nicht bekannt ist, und das letztere, die Pyrocinchonsäure spontan in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt, warum könnte nicht z. B. das Methyl im Acetophenoxim und in den Glyoximen der Bildung der Raumisomeren ungünstig sein, also etwa eine Annäherung des Hydroxyls im Sinne der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 . C . CH_3 \\ \| \\ N . OH \end{matrix}$ verhindern? Ohne gerade diese specielle Ansicht für absolut richtig zu halten, glauben wir hiermit doch dem Einwurfe begegnet zu haben, dass nach unserer Hypothese alle unsymmetrischen Oxime in zwei Isomeren existiren müssten, und dass wir einen allgemeinen Grund für das Zustandekommen der fraglichen Isomerie nicht beibringen könnten. Einen speciellen Grund, warum diese Erscheinung gerade bei den Oximen begünstigt wird, haben wir ebenfalls bereits früher angedeutet [4]).

Dass die Oxime des Benzaldehyds sich in einander überführen lassen, diejenigen des Benzils nach den bisher bekannten

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 620 ff.

[2]) Derartige Gedanken sind zwar nicht in unserer Publication, wohl aber von dem Einen von uns bei einem Vortrage in der Züricher chemischen Gesellschaft bereits vor Erscheinen besagter Arbeiten ausgesprochen worden.

[3]) Diese Berichte XXIII, 621.

[4]) Diese Berichte XXIII, 29.

Versuchen aber nicht, darin können wir ein ernstliches Bedenken gegen die principielle Verschiedenheit beider um so weniger erblicken, als sich beide in vielen anderen wesentlicheren Punkten ganz analog, und nicht wie Structurisomere verhalten. Macht doch Auwers selbst auf das auch ihm merkwürdige gleichartige Verhalten ihrer Benzyläther gegen Salzsäure aufmerksam, indem er schreibt [1]: »es ist bemerkenswerth, dass derselbe Process, welcher das α-Benzaldoxim in das (nach ihm) structurverschiedene β-Benzaldoxim überführt, hier den Benzyläther eines Ketoxims (des α-Benzilmonoxims) in eine structuridentische, stereochemisch isomere Verbindung verwandelt«; und die Thatsache, dass die 3 Benzildioxime genau wie die 2 Benzaldoxime zu identischen Producten mit der Gruppe $\begin{matrix}N.O\\N.O\end{matrix}>$ oxydirt werden, wird von ihm (Seite 121) folgendermaassen dargestellt: »Alle drei Benzildioxime werden durch Oxydation in dasselbe Product verwandelt. Allerdings liefern auch die structurverschiedenen Benzaldoxime das gleiche Oxydationsproduct«. Sollte man denn nicht gerade aus dieser Uebereinstimmung schliessen, dass eben auch die Benzaldoxime Raumisomere darstellen? Um so mehr, als alle Bemühungen, eine genügende Structurformel für die Isoverbindung zu finden, gescheitert sind.

So spricht auch unseres Erachtens das Fehlen isomerer Oxime des Phenanthrens ebenso sehr und ebenso wenig gegen unsere Hypothese, als das bisherige Fehlen stereochemischer Isomerie bei stickstofffreien, aber im übrigen den Benziloximen ähnlichen Benzilderivaten [2]) an sich gegen die Hypothese von Auwers und V. Meyer zu verwerthen ist. Man könnte die Nichtexistenz stereochemisch-isomerer Phenanthrenchinonoxime statt auf die gehinderte Drehbarkeit der mit einander und mit NOH verbundenen Kohlenstoffatome auf räumliche Verhältnisse im Sinne der obigen Andeutungen zurückführen; verändert sich doch eben beim Uebergange von Stilben und Phenanthren, d. i. von

das Molekül weit intensiver, als es durch diese unzureichenden Structurformeln wiedergegeben wird [3]); ist es doch auch sonst schon bekannt, dass das Verhalten gewisser Gruppen in Ringen ganz

---

[1]) Habilitationsschrift, S. 71.

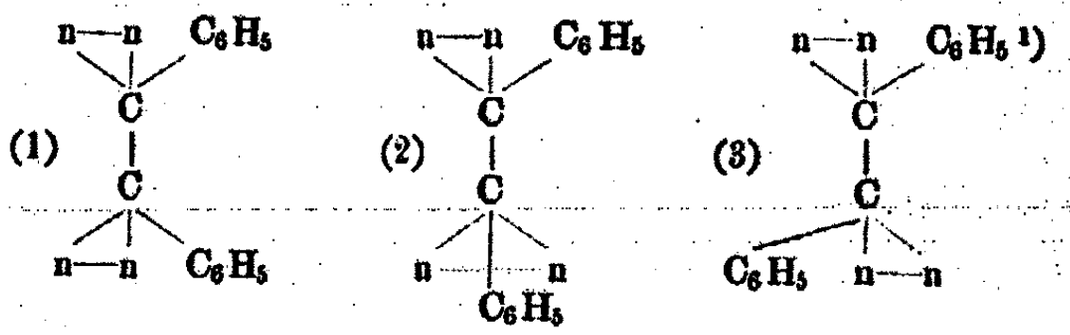
[2]) Bei den 2 Modificationen der Benzilorthocarbonsäuren ist auch nach V. Meyer »Desmotropie bezw. Structurverschiedenheit keineswegs ausgeschlossen«. Dieselben können daher vorläufig unberücksichtigt bleiben.

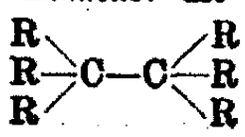
[3]) Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 1.

anders ist, als in offenen Ketten. Derartige Unterschiede könnten eben durch die Configuration der Ringe bedingt sein.

Um nunmehr speciell zur Frage nach der Isomerie der Benzildioxime überzugehen, so müssen wir hervorheben, dass sich die gegenseitigen Beziehungen dieser Isomeren nach unserer Hypothese ganz ungezwungen, nach der ihr gegenüberstehenden nur mit einer gewissen Willkür erklären lassen.

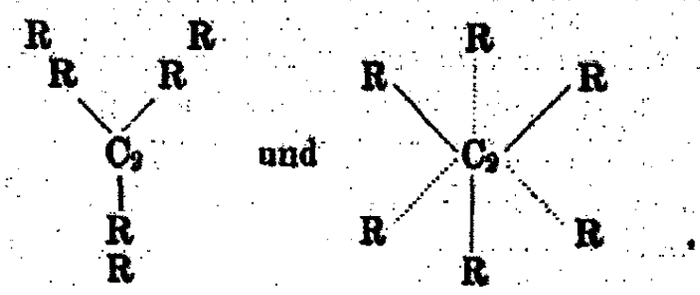
Die ursprünglichen Ansichten V. Meyer's, bezw. die drei Raumformeln:



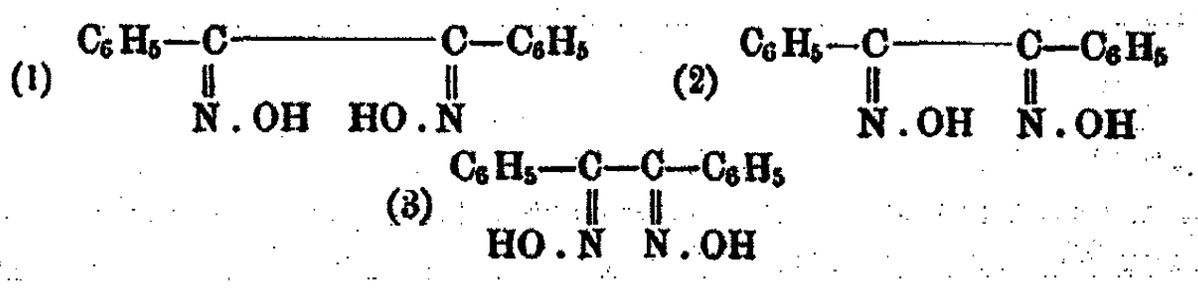
für die drei Dioxime, werden jetzt nicht mehr unbedingt aufrecht erhalten; wie uns scheint, mit Recht; V. Meyer erwähnt selbst, dass hiernach die Verbindung von der Formel (1), welche unzweifelhaft die des sich direct anhydrisirenden sogen. γ-Dioxims darstellen würde, von den Verbindungen der Formeln (2) und (3) viel verschiedener sein müsste, als diese letzteren unter einander; diese letzteren sollten unter sich nur nach Art der Rechts- und Links-Weinsäure sehr wenig, von der ersteren aber jedenfalls gleichmässig verschieden sein; denn (2) kann aus (1) durch eine Drehung des unteren Systems nach rechts, (3) aus (1) durch die entgegengesetzt gleiche Drehung nach links abgeleitet werden. Diesen Bedingungen entsprechen indess die Thatsachen nicht: α- und β-Benzildioxim sind, abgesehen von anderen Eigenschaften, vor allem hinsichtlich der Beständigkeit nicht gleichartig, sondern das β-Oxim stellt die beständigste, das α-Oxim die weniger stabile, das γ-Oxim die veränderlichste Modification dar. Es wird daher von V. Meyer auch eine zweite Möglichkeit der geometrischen Isomerie ins Auge gefasst, und zunächst die Annahme gemacht, dass bereits ein System der Form  bei aufgehobener freier Drehbarkeit um die Verbindungsaxe der Kohlenstoffatome in zwei begünstigten Configurationen stabil werden, also zwei Raumisomere liefern könne: die drei Radicale des ersten Kohlenstoffatomes könnten sich nicht nur entsprechend der gewöhnlichen, weil einfachsten Vorstellung, über denen des zweiten Atomes, sondern auch zwischen

[1]) n—n für NOH gesetzt.

denselben stabil einstellen. Folgende Formeln versinnbildlichen diese zwei Zustände bei perspectiviecher Betrachtung des Systems in der Richtung der Verbindungsaxe der zwei Kohlenstoffatome:

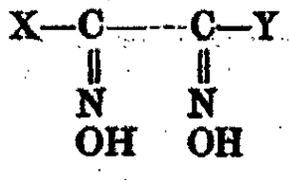


Noch ausführlichere, an sich sehr scharfsinnige, aber gegenwärtig doch mindestens sehr hypothetische Entwickelungen finden sich in Auwers' Habilitationsschrift (S. 134 ff. und besonders S. 144) und zwar in besonderer Anlehnung an die Vorstellungen Wunderlich's. Beide Forscher halten es nun für möglich und Auwers vertritt diese Ansicht ausschliesslich, dass sich α- und β-Benzildioxim in diesem Sinne unterscheiden; Beide müssen es aber offen lassen, welche Configuration die stabilere ist, d. i. dem β-Dioxim entspricht, und welche dem labileren α-Oxim zukommt. Ausserdem müssten aber, worauf V. Meyer ebenfalls selbst hinweist, nicht nur 3, sondern 4 Benzildioxime existiren[1]). Während also die erstere dieser Erklärungsweisen mit den Eigenschaften, die zweite mit der Zahl der beobachteten Isomeren nicht recht übereinstimmt, und daher auch keine von beiden bestimmt vorgezogen wird, sind nach unserer Hypothese erstens nur drei Dioxime möglich:



und zweitens stellen sich dieselben nach diesen Formeln in eine fortlaufende Reihe, d. i. das zweite = α-Oxim erscheint als Verbindungsglied zwischen dem 1. = γ-Oxim und dem 3. = β-Oxim, wie dies auch hinsichtlich ihrer Beständigkeit der Fall ist.

Die Richtigkeit dieser Anschauungen ist der Eine von uns (Werner) auch experimentell zu stützen im Begriff: unsymmetrische Dioxime von der Form



[1]) Diese Berichte XXIII, 594.

sollten in 4 Isomeren existiren können; nach dem früher Gesagten natürlich nur unter gewissen günstigen Umständen, d. i. vielleicht in Abhängigkeit von vorläufig unbekannter räumlicher Gestaltung des X und Y. Dass die Phenylgruppe und das Wasserstoffatom, weniger aber die Methylgruppe, im Molekül der Oxime diesen Bedingungen genügen, dürfen wir wohl nach den bisherigen Beobachtungen für erwiesen halten. Insofern setzen wir auch wie V. Meyer (S. 611) voraus: Wenn am Hydroxylamin und seinen Derivaten von der Form $NR_1R_2(OH)$ stereochemische Isomerie bisher nicht nachgewiesen ist, so muss bei stereoisomeren Oximen, d. i. seinen Abkömmlingen von der Form $N\begin{matrix}OH\\ \diagdown\!\!=\\ CR_1R_2\end{matrix}$ etwas vorhanden sein, welches das Hydroxyl aus seiner symmetrischen Lage zu R_1 und R_2 abzulenken vermag; auch ist es nach V. Meyer a priori zwar nicht unmöglich, dass dies das Phenyl (oder allgemein gewisse Radicale von vorläufig unbekannter Configuration) bewirke; allein die hieraus gezogene Consequenz vermögen wir nicht anzuerkennen: bei dieser Annahme sei das Resultat unserer Theorie wenig günstig, da sich alsdann sofort die begünstigte Configuration, d. i. diejenige mit Zuneigung des Hydroxyls zum Phenyl, herstellen müsse, und für die Existenz von Isomeren um so weniger Grund sei. Diesen Ausführungen würden wir beipflichten müssen, wenn ein directer Austausch von Sauerstoff gegen Oxim bei dem Processe

$$\diagup\!\!\diagdown C=O + H_2NOH = \diagup\!\!\diagdown C=NOH + H_2O$$

stattfände. Allein ein solcher ist nicht nachgewiesen, und vor allem nicht einmal wahrscheinlich. Man wird wohl vielmehr die Einwirkung des Hydroxylamins auf Aldehyde und Ketone von vornherein der des Ammoniaks an die Seite stellen dürfen: es wird sich gewiss in der ersten Phase ein Additionsproduct mit der Gruppe $\diagup\!\!\diagdown C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ NHOH\end{matrix}$ und erst aus diesem unter Austritt von Wasser das Oxim bilden. Dann könnte man sich aber auch denken, dass das in dieser ersten Phase gebildete Hydroxyl die Stelle im Raume erfülle, welche das ursprüngliche Hydroxyl des Hydroxylamins einzunehmen suche; dass dieses letztere daher an einen anderen Ort gedrängt werde und an diesem auch nach Entfernung des ursprünglichen Hindernisses, d. i. nach Abspaltung von Wasser, verharre, bis es durch directen Anstoss von aussen in die nunmehr freie begünstigte Stellung überzugehen veranlasst werde. Mit derartigen Vorstellungen wollen wir natürlich nur andeuten, auf welche Weise dennoch die labilen Formen direct entstehen und erst indirect in die stabilen Isomeren übergehen könnten.

Das, was V. Meyer über das Fehlen der Isomerie bei Körpern der Form $NR_1R_2R_3$ sagte, deckt sich im wesentlichen mit unseren bereits ausgesprochenen Ansichten; nur ist unseres Erachtens trotz eines scheinbar unabsehbaren Beobachtungsmaterials die definitive Entscheidung der von uns aufgeworfenen Frage, ob nicht doch den Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoffatom ähnliche Ammoniakderivate mit »asymmetrischem Stickstoffatom« existiren könnten, nur auf Grund erneuter Versuche in ganz bestimmter Richtung möglich. Mit einer derartigen Untersuchung ist Hr. F. Kraft beschäftigt.

Nach unseren Entwicklungen beschränkt sich also die Stereochemie des Stickstoffs schon jetzt nicht nur auf die wenigen Andeutungen V. Meyer's, sondern ist auch für die Erklärung der berührten Oxime aufrecht zu erhalten. Um es kurz zu wiederholen, zweifeln wir nicht an der Structurgleichheit der zwei Benzaldoxime. Diese Thatsache nöthigt uns dazu, die Ursache dieser Erscheinung in der räumlichen Asymmetrie des Moleküles $C_6H_5-CH=NOH$ zu suchen [1]) und damit auch die übrigen complicirten Oxime als stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen zu deuten, womit auch Zahl, Eigenschaften und gegenseitige Beziehungen derselben besser übereinstimmen, als bei Annahme beschränkter Rotation der centralen Kohlenstoffatome der Benzilderivate. Das von Bischoff aufgestellte wichtige Princip der dynamischen Isomerie würde sich zwar auf die Oxime des Benzils vielleicht bei weiterer Entwicklung anwenden lassen und deren Isomerie ebenfalls auf räumliche Hindernisse der freien Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome zurückführen können; allein bei Berücksichtigung der stereochemisch isomeren Benzaldoxime wäre diese Erklärungsweise jedenfalls nur modificirt möglich, d. i. unter Berücksichtigung der Stereochemie des Stickstoffes.

Aber gerade und nur deshalb, weil wir in dieser Abhandlung unsere Hypothese gegen V. Meyer haben vertheidigen müssen, sei es gestattet, am Schlusse derselben etwas an sich Selbstverständliches doch besonders hervorzuheben: dass die Untersuchungen von Auwers und V. Meyer und ihre fundamentale Bedeutung auch Seitens derer in ihrem vollen Umfange anerkannt und gewürdigt werden, welche sich als Gegner ihrer theoretischen Anschauungen bekennen müssen.

Zürich, im April 1890.

---

[1]) Wir holen an dieser Stelle gern nach, dass bereits Beckmann kurz nach Entdeckung des Isobenzaldoxims die Möglichkeit einer stereochemischen Isomerie berührt (diese Berichte XXII, 482), freilich nur, um dieselbe alsbald entschieden zu verwerfen.

187. Mejer Wildermann: Die Siedetemperaturcurven der Körper sind eine Function ihrer chemischen Natur. Einfache Regel zur Bestimmung der Siedepunkte organischer Körper bei vermindertem Druck.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die Beziehung zwischen Druck und Siedetemperatur ist wiederholt Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen, und es sind sowohl verschiedene Interpolationsformeln aufgestellt worden, welche die Berechnung der Siedepunkte bei verschiedenen Drucken einzelner Körper ermöglichen sollten — ich nenne hier nur die Formeln von Schmidt, Ure, Dalton, Anzberger, Preny, Bloh, Laplace, Poisser, Regnault, Magny u. a. — als auch wurde der Versuch gemacht, eine allgemeine Formel für die Beziehung zwischen Druck und Siedetemperatur aller Körper oder wenigstens einer Reihe von Körpern aufzustellen; in älterer Zeit machte einen solchen Versuch Dalton, in neuerer Zeit Dühring, Landolt, Young und Ramsay u. a. Letztere Arbeiten werde ich an geeigneter Stelle einer Kritik unterziehen, jetzt aber theile ich die Ergebnisse mit, zu welchen ich auf Grund einer Discussion der zahlreichen Siedepunktsbestimmungen bei verschiedenen Drucken, welche von Regnault, Schumann, Anschütz und andern ausgeführt wurden, gelangt bin. Um zu sehen, ob die Beziehung zwischen Druck und Siedetemperaturcurven der Körper mit der chemischen Natur der letzteren in Zusammenhang steht, stellte ich etwa 20 verschiedene homologe Reihen zusammen und kam zu dem Resultate, dass innerhalb ziemlich weiter Druckgrenzen, wie 1500 mm und 50 mm, 760 mm und 12 mm das Verhältniss der absoluten Siedetemperatur bei M mm Druck zu der bei N mm Druck bei allen Gliedern der homologen Reihen nahezu eine und dieselbe Grösse ist.

(Siehe Tabelle auf Seite 1255—1257.)

Wie sich aus dieser kurzen Zusammenstellung ergiebt, weichen die für jeden Körper zwischen 1300 mm und 12 mm bezw. 200 mm berechneten D nur um 1 bis $^3/_{1000}$ vom mittleren Werthe der ganzen homologen Reihe D_1 ab. Der Unterschied des berechneten Siedepunktes eines Körpers für einen beliebigen Druck von N mm wird daher von dem wirklich beobachteten nur um einen Bruchtheil eines Grades abweichen, also innerhalb der überhaupt bei Siedepunkts-

Ich führe hier einige Beispiele auf:

		Absoluter Siedepunkt bei $M^{mm} = a^0$	Absoluter Siedepunkt bei $N^{mm} = b^0$	$\frac{a}{b} = D$	Durchschnittswerthe von $D = D_1$	Abweichung der Werthe D und D_1	Der berechnete Siedepunkt für a aus der Formel $a = b \cdot D_1$
		$M = 13^{mm}$	$N = 760^{mm}$				
1. Methylalkohol	Regnault	263	339	0.7755	0.7766	−0.0011	262.63
Aethylalkohol	Regnault	273	351	0.7777	0.7766	+0.0011	273.37
		$M = 116^{mm}$	$N = 760^{mm}$				
Methylalkohol	Regnault	298	339	0.8790	0.8795	−0.0005	298.15
Aethylalkohol	Regnault	310.2	351	0.8800	0.8795	+0.0005	310.05
		$M = 12^{mm}$	$N = 760^{mm}$				
2. Propionsäure	Anschütz	319.2	412.4	0.774		−0.0011	319.65
n-Buttersäure	Anschütz	338.8	436	0.777		+0.0019	337.94
Isobuttersäure	Anschütz	331.2	425	0.779	0.7751	+0.0041	329.41
Isovaleriansäure	Anschütz	346.6	446.7	0.776		+0.0009	346.23
n-Capronsäure	Anschütz	368.2	478	0.7702		−0.0049	370.04

Vollkommen gut übereinstimmende Resultate geben auch die Siedepunktbestimmungen von **Krafft** und **Nördlinger** über die höheren Fettsäuren.

		$M = 12^{mm}$	$N = 760^{mm}$				
3. Maleïnsäureanhydrid	Anschütz	355.4	475	0.7482	0.7492	−0.0010	355.87
Citraconsäureanhydrid	Anschütz	365.4	487	0.7502	0.7492	+0.0010	365.06
4. Aethylenbromid	Anschütz	299.6	402.5	0.7443		+0.0005	299.38
Propylenbromid	Anschütz	307.8	414	0.7436	0.7438	−0.002	307.93
Trimethylenbromid	Anschütz	325.8	438	0.7436		−0.002	325.78
Dasselbe habe ich gefunden für Isoamylenbromid.							

5. Schumann's Untersuchungen der Ester bei 1300 mm und 200 mm.

	D = bei						
	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Valeriansäure	
Methyl	0.85504 Abw. von D_1 = +0.0004	0.8567 +0.0007	0.8559 +0.0009	0.8552 +0.0002	0.8550	0.8562 +0.0012	
Aethyl	0.842 −0.0008	0.8559 +0.0009	0.8558 +0.0008	0.8546 −0.0004	0.8553 +0.0003	0.8543 −0.0007	Mittlere D_1 = 8550.
Propyl	0.8564 +0.0014	0.8569 +0.0019	0.8563 +0.0013	0.8568 +0.0018	0.8564 +0.0014	0.8562 +0.0012	
Isobutyl	0.8549 −0.0001	0.8553 +0.0003	0.8560 +0.001	0.8558 +0.0008	0.8547 −0.0003	0.8558 +0.0008	
Amyl	0.8548 −0.0002	—	0.8584 +0.0034?	0.8565 +0.0015	0.8552 +0.0002	—	

Ich bringe noch einige Beispiele aus den Untersuchungen von Schumann:

Propionsaures Aethyl, valeriansaures Isobutyl haben für 66 mm und 1300 mm fast dieselbe Constante: 0.7909 und 0.7920; essigsaures Aethyl, propionsaures Aethyl, valeriansaures Isobutyl haben für 52 mm und 1300 mm: 0.7786, 0.7806, 0.7767 u. s. w.

		a	b	$\frac{a}{b} = D$	D_t	Abweichungen von D_t	Berechnet a
6. Maleïnsäuremethyläther	Anschütz	363.4	478	0.7603	0.7591	+0.0012	362.84
Maleïnsäureäthyläther		376.8	498	0.7570		—0.0021	376.44
Mesaconsäurenaphtyläther		362.8	478	0.7590		—0.0001	362.8
Mesaconsäureäthyläther		381.6	502	0.7607		+0.0016	381.07
Citraconsäuremethyläther		368.6	483	0.7628		+0.0032	367.02
Citraconsäureäthyläther		379.8	504	0.7551		—0.004	382.58

	für 12 und 760mm D	D_t		
7. Benzoësäuremethyläther	0.7489	0.7473	+0.0016	Anschütz
Benzoësäureäthyläther	0.7463		—0.0010	
Benzoësäure-*n*-propyläther	0.7450		—0.0023	
Benzoësäureisobutyläther	0.7490		+0.0017	

8.

	Kresole	Nitrotoluole	Toluidine	
o	0.7686	0.7472	0.7621	Anschütz
p	0.7682	0.7488	0.7590	
m	0.7582	—	0.7503	

bestimmungen möglichen Genauigkeitsgrenzen. Für die Glieder der homologen Reihe gilt also mit grosser Annäherung die Formel:

$$\frac{Tap}{TaP} = \frac{Tbp}{TbP} = \frac{Tcp}{TcP} = D_t \text{ (I)},$$

wo a, b, c verschiedene Glieder der homologen Reihe, p und P niederer und höherer Druck.

Aus dieser Formel lässt sich folgendes ableiten:

1. $Tap = TaP \cdot D_t = TaP \cdot \frac{Tbp}{TbP}$ (II), d. h. die absolute Siedetemperatur eines Körpers bei beliebigem niederem Druck p ist gleich seiner absoluten Siedetemperatur bei höherem Druck P multiplicirt mit D_t bezw. mit dem aus einem anderen Gliede derselben homologen Reihe berechneten Verhältniss $\frac{Tbp}{TbP}$.

Auch ist $TaP = Tap : D_t = Tap : \frac{Tbp}{TbP}$ (III), d. h. der Siedepunkt eines Körpers bei höherem Druck P ist gleich seinem Siedepunkte bei niederem Drucke p dividirt durch D_t.

2. $Tap : Tbp = TaP : TbP$ (IV), d. h. das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen zweier Körper derselben homologen Reihe ist bei allen Drucken (zwischen 12 mm und 2 Atm.) fast ein und dasselbe.

3. Ist der Siedepunkt eines Gliedes z. B. bei 760 mm um N° höher oder niedriger als der Siedepunkt eines anderen Gliedes derselben homologen Reihe, so wird er bei einem anderen Druck höher oder niedriger sein um N° multiplicirt mit D_t

$$\frac{Tap}{TaP} = \frac{Tap + x}{TaP + n} = D_t;\ x = n\,D_t \text{ (V)}.$$

4. $\frac{TaP - Tap}{TbP - Tbp} = \frac{Tap}{TaP} = \frac{Tbp}{TbP}$ (VI), d. h. der Temperaturabstand zweier Siedepunkte eines Gliedes bei beliebigen zwei Drucken verhält sich zu dem Temperaturabstand eines anderen Gliedes wie die absoluten Siedetemperaturen dieser Glieder bei beliebigem M mm Druck.

Sehen wir uns die Tabellen näher an, so ergiebt sich, dass die obigen Formeln mit grosser Annäherung angewendet werden können in der Fettreihe bei den Gliedern derselben homologen Reihe; ferner bei isomeren Körpern, welche in Bezug auf ihre Constitution keine zuweitgehenden Unterschiede erkennen lassen, also bei den isomeren Säuren, Alkoholen, Estern etc. Dagegen ergiebt es sich, dass, wenn ein Ester mit der isomeren Säure zusammengestellt wird, bedeutende Abweichungen stattfinden, so dass es scheint, dass auch die Gruppirung der einzelnen Atome von Einfluss ist, und dass, wenn durch die

Isomerie ein ganz verschiedener Charakter der chemischen Verbindung aufgeprägt wird, die Formeln zur Berechnung der Siedepunkte nicht mehr zulässig sind. In der aromatischen Reihe hat die Formel ihre Geltung bei allen den Homologen, bei welchen die Homologie durch den Eintritt einer CH_2-Gruppe in die Seitenkette veranlasst wird. Ferner haben auch die Ortho- und Para-Substitutionsproducte fast die gleichen Constanten, während bei der Metareihe erhebliche Abweichungen zu constatiren sind.

Bekanntlich sind die Siedepunkte der Elemente bei gewöhnlichem Druck verschieden, und zwar wie Mendelejew und Lothar Meyer gezeigt haben, eine Function der Atomgewichte. Was für die Elemente gilt, musste sich auch in den Verbindungen der Elemente äussern, und so hat die Chemie, besonders die organische, an zahllosen Beispielen gezeigt, dass der Siedepunkt einer Verbindung bei gewöhnlichem Druck eine Function der Zahl und Art der Atome und ihrer Verkettung im Moleküle ist. Was aber für 760 mm gilt, muss auch für andere Drucke gelten, denn 760 mm ist nur ein zufällig gewählter Druck. Es konnte sich dabei erweisen, dass der Siedepunkt bei allen Drucken dieselbe Function der Zahl und Art der Atome ist, d. h. dass das Verhältniss der Siedetemperaturen (absoluten) zweier Körper bei allen Drucken dasselbe ist. Das ist aber nicht der Fall, die Veränderlichkeit der Siedepunkte der Elemente sowie der Verbindungen ist nicht dieselbe, denn $\frac{T\ 1500\,mm}{T\ 50\,mm}$ ist für $O = 1.263$ (?), $S = 1.304$, $Hg = 1.32$, $ClNH_4 = 1.33$, $S_2C = 1.346$, $CCl_4 = 1.33$, $H_2O = 1.263$, $C_2H_5Cl = 1.334$, $CH_3OH = 1.265$ etc. Da die Zahlenwerthe der Elemente nicht weniger von einander abweichen, als die Zahlenwerthe der Verbindungen der Elemente, so stossen wir natürlich auf den Gedanken: ist die Veränderlichkeit des Siedepunktes eines Moleküls nicht eine Resultante der Veränderlichkeit der Siedepunkte der dasselbe zusammensetzenden Atome?

Die organische Chemie giebt uns am besten die Möglichkeit, diese Frage im einen oder anderen Sinne zu beantworten. Es ergiebt sich nämlich, dass $\frac{T\ 12\,mm}{T\ 760\,mm}$ für alle Glieder derselben homologen Reihe, für alle Isomere desselben Gliedes, für die Glieder der homologen Reihe der Seitenkette in der aromatischen Verbindung, mit einem Worte, für Körper, welche durch die gleiche Art und Constitution der Atome sich chemisch gleich verhalten, fast denselben Zahlenwerth ausmacht, die Abweichungen der Zahlenwerthe von einander höchstens 1 bis $^3/_{1000}$ betragen, dagegen werden die Abweichungen der Zahlenwerthe für $\frac{T\ 12\,mm}{T\ 760\,mm}$ von einander desto grösser, je mehr die Körper sich in chemischer Hinsicht verschieden verhalten; so zeigen ver-

schiedene homologe Reihen bedeutende Abweichungen ihrer mittleren Zahlenwerthe von einander, so ist $\frac{T\,12mm}{T\,760\,mm}$ für die einbasischen Säuren = 0.7751, für die Dichloressigsäureester = 0.752, für die Ester der zweibasischen Säuren = 0.7618 — 0.7638, für die Reihe $C_nH_{2n}Br_2$ = 0.7438, für die Ester der Benzoësäure = 0.7473 u. s. w. Es ergiebt sich so mit voller Klarheit, dass die Veränderlichkeit des Siedepunktes eines Körpers bei der Veränderlichkeit des Druckes (bei const. Volum) in innigem Zusammenhange mit der chemischen Natur seiner Elemente, mit der Art und Zahl der Atome und ihrer Verkettung in Moleküle ist, also eine Function seiner chemischen Natur ist. Hier liegt vor uns ein neues und grosses Gebiet zur weiteren Forschung. Es fehlt uns leider jetzt noch an genauen und vielseitigen Siedepunktsbestimmungen, um z. B. die Wirkung der einfachen und doppelten Bindungen u. s. w. auf den Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper zu bestimmen.

Indem ich die Zahlenwerthe für $\frac{T\,12mm}{T\,760mm}$ von mehr als 150 Körpern, organischen und anorganischen berechnet habe, bekam ich immer eine Zahl, die zwischen 0.73 und 0.79 sich befand, mehr als 140 Körper befanden sich zwischen 0.74 und 0.78. Das Ergebniss scheint von theoretischem Werthe zu sein, denn es weist darauf hin, dass die Siedetemperaturcurven aller Körper mehr oder weniger parallel laufen.

Ich finde es hier für passend, auf Grund meiner Arbeit die Formeln von Dalton, Dühring u. a., welche die Letzteren als gesetzlichen Ausdruck für die Beziehung zwischen Druck und Temperatur aller Körper aufstellten, einer kurzen Kritik zu unterziehen.

Schon im Jahre 1801 glaubte Dalton aus den einzelnen Versuchen, die er damals über die Dampfspannung einiger Körper angestellt hat, das Gesetz aufstellen zu können, dass die Dämpfe aller Körper bei Temperaturen, welche eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck liegen, die gleiche Tension haben. Dieses Gesetz von Dalton wurde von vielen hervorragenden Physikern, wie Ure, Dexferez, Faraday und besonders von Regnault (Pogg. Ann. 111, 402) auf das entschiedenste widerlegt, indem sie nachgewiesen haben, dass verschiedene Flüssigkeiten bei Temperaturen, welche eine gleiche Anzahl von Graden vom Siedepunkt bei normalem Drucke differiren, verschiedene Dampftension haben. Im Jahre 1867 versuchte wieder Landolt nachzuweisen, dass, wenn auch das Dalton'sche Gesetz keine allgemeine Geltung hat, es sich doch bestätigt bei der Ameisensäurereihe, also bei Körpern von ähnlicher chemischer und physikalischer Natur. Aus den obigen Tabellen folgt mit voller Klarheit, dass die homologen Reihen einem anderen Verhältnisse

folgen, nämlich, dass die Glieder der homologen Reihen (auch der Ameisensäurereihe) nicht bei gleichen, sondern proportionalen Temperaturabständen gleiche Tension haben. Das Verdienst von Landolt bleibt doch das, dass er der Erste war, der den Siedepunkt eines Körpers in Zusammenhang mit seiner chemischen und physikalischen Natur zu betrachten suchte. Im Jahre 1878 stellte ferner Dühring in seinen »neuen Grundsätzen zur rationellen Physik und Chemie« für alle Körper ein allgemeines Gesetz auf: »von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleich bleibende vielfache von einander«. Die Dühring'sche Formel unterscheidet sich von der meinigen (Formel VI) dadurch, dass ich noch angebe, wie gross die Dühring'sche Constante sein muss, nämlich ist die Constante gleich dem Verhältnisse der absoluten Siedetemperaturen zweier Körper bei beliebigem Druck.

Aus der ganzen obigen Arbeit geht aber mit voller Klarheit hervor, dass nur bei den homologen Reihen (Näheres oben), und auch hier nur in gewissen Druckgrenzen, mit gewisser Annäherung die einfache Formel $\frac{TaP - Tap}{TbP - Tbp} = \frac{Tap}{Tbp} = a$ angenommen werden kann, dass dagegen für alle Körper eine solche Formel aufzustellen unmöglich ist, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen $\frac{T\,12mm}{T\,760mm}$ der Körper zwischen den Grenzen 0.73 und 0.79 liegt, was bei der Berechnung einen Unterschied von 20—30° ausmacht; wie ich gezeigt habe, ist die Siedetemperaturcurve aller Körper nicht eine und dieselbe, sondern eine Function der chemischen Natur der letzteren. Das ist das einzige, wirklich gesetzliche Ergebniss aus den vielen Siedepunktsbestimmungen, soweit sie bis jetzt ausgeführt wurden. Wir betrachten daher die obigen Formeln für die homologen Reihen nicht als einen gesetzlichen Ausdruck für dieselben, sondern als einen annähernden Ausdruck, welchen man nur dadurch aufstellen konnte, dass bei den Gliedern der homologen Reihe die Verschiedenheit der chemischen Natur nur klein ist. Von unserem Gesichtspunkte aus sind die Aehnlichkeit sowie Verschiedenheit der Siedepunktscurve der Körper gleichmässig dieselbe logische Folge unseres obigen Gesetzes.

Wenn wir die Formeln (I—VI) entwickelt haben, so geschah das nur aus dem Grunde, um gleichzeitig auch practische Regeln für die organische Chemie aufzustellen, aber nicht darum, dass wir den Formeln selbst den mindesten theoretischen Werth beilegen.

Die Formel von Dühring war nicht die letzte. In der neueren Zeit stellten Ramsay und Young für alle Körper eine allgemeine

Formel auf: $R_1 = R + Const. (t_1 - t)$, wo R_1 und R das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen zweier Körper bei t_1^0 und t^0 ist. Für Chlor- resp. Brom-Benzol nehmen sie die einfache Dühring'sche modificirte Formel $R_1 = R$ an, die mit der meinigen (IV) identisch ist. Ich stellte die obigen Formeln für die homologen Reihen u. a. auf, nicht um die einfachere Ramsay'sche Formel $R_1 = R$ in den engeren Grenzen der homologen Reihen u. s. w. als gesetzlichen Ausdruck nachzuweisen; die Formel selbst, als Formel, hat, wie gesagt, keinen theoretischen Werth. Wo man sie aber als practische, annähernde Regel anwenden kann, folgt nicht aus der Formel selbst, sondern aus meinem oben angegebenen gesetzlichen Zusammenhang zwischen Druck und Siedetemperatur der Körper. Auf Grund des obigen Gesetzes weiss ich a priori, dass ich annehmen kann, dass zwei Glieder derselben Reihe fast dieselben Siedetemperaturcurven haben werden, dass Verbindungen mit Elementen derselben Reihe, wie Chlor, Brom, Jod oder Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium u. s. w. unter sich mehr ähnliche Siedetemperaturcurven haben werden, als die Verbindungen mit Elementen verschiedener Reihen unter sich u. s. w. Während ich den Siedepunkt eines Körpers auf Grund eines anderen, welcher mit ihm derselben chemischen und physikalischen Natur ist, bestimme, glauben Ramsay und Young durch die Einführung einer Berichtigung Const. $(t_1 - t)$ in die einfachere Formel $R_1 = R$ einen Körper auf Grund eines anderen bestimmen zu können, der mit ihm von verschiedener chemischer Natur ist, und so zu einem gesetzlichen Ausdruck des Zusammenhangs zwischen Druck und Siedetemperatur aller Körper zu gelangen. Oben habe ich schon angegeben, dass meine Formel, also auch die Ramsay'sche, keine Gesetzesformel ist und nur ein privates annäherndes Ergebniss aus dem allgemeinen von mir aufgestellten gesetzlichen Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und Druck aller Körper ist. Auch die Formel $R_1 = R + Const. (t_1 - t)$ ist keine Gesetzformel, wie das Ramsay und Young glauben. Durch die Einführung einer mechanischen Berichtigung, die man bekanntlich verschieden aufstellen kann, gelangt man nicht zu einem gesetzlichen Ausdruck. Die Formel ergiebt sich nicht als eine logische Nothwendigkeit, wie das bei der Formel von van der Waals der Fall ist, sie ist eine Interpolationsformel, und derartige Formeln können von Werth sein, soweit sie unseren practischen Bedürfnissen entsprechen.

Es ergiebt sich aber, dass die Formel von Ramsay und Young $R_1 = R + Const. (t_1 - t)$ oft zu sogar sehr schlechten Resultaten führt, wenn man die Siedepunkte eines Körpers ausserhalb der bekannten Siedepunkte berechnet. So z. B. geben Ramsay und Young für Aethyl- und Methylalkohol bei 5000 mm Siedepunkte an, die von denen von Regnault nur um einen Bruchtheil eines Grades abweichen.

Berechnet man jetzt den Siedepunkt des Aethylalkohols bei 8300 mm auf Grund des Siedepunktes des Methylalkohols bei 8300 mm (nach Regnault ist der Siedepunkt des Methylalkohols auf circa 20° gestiegen) nach der Formel von Young und Ramsay: $R_1 = R - 0.0001603\ (t_1 - t)$, so bekommen wir für Aethylalkohol einen Siedepunkt (bei 8300 mm), welcher von dem von Regnault angegebenen um 9—10° differirt; dagegen, nehmen wir an, dass

$$\frac{T\,CH_3OH\ 5000\,mm}{T\,C_2H_5OH\ 5000\,mm} = \frac{T\,CH_3OH\ 8300\,mm}{T\,C_2H_5OH\ 8300\,mm},$$

so bekommt man für Aethylalkohol einen berechneten Siedepunkt, der von dem von Regnault angegebenen nur um 0.49° abweicht. — Ein anderes Beispiel: Schwefelkohlenstoff und Aethylbromid. Bei 5000 mm geben Ramsay und Young für Schwefelkohlenstoff und Aethylbromid Siedepunkte an, die von den Siedepunkten von Regnault nur um einen Bruchtheil eines Grades differiren. Berechnen wir den Siedepunkt von Schwefelkohlenstoff bei 7300 mm auf Grund des Siedepunktes von Aethylbromid bei 7300 mm nach der Formel von Young und Ramsay $R_1 = R + 0.001185\ (t_1 - t)$, so bekommen wir für Schwefelkohlenstoff bei 7300 mm einen Siedepunkt, der von dem von Regnault beobachteten um 4—5° differirt. Sollten wir auch hier annehmen wollen, dass $\frac{TS_2C}{TC_2H_5Br}$ bei 5000 mm $= \frac{TS_2C}{TC_2H_5Br}$ bei 7300 mm, so bekommen wir eine Abweichung von Regnault's Zahlen um 0.5° u. s. w. Ferner verliert die Formel fast gänzlich ihren praktischen Werth in der organischen Chemie dadurch, dass sie die Kenntniss zweier Siedepunkte fordert und die Benutzung der anderen in der organischen Chemie existirenden Regeln ausschliesst.

Alle diese Formeln von Dalton, Landolt, Dühring, Ramsay erweisen sich also als Interpolationsformeln, die nicht im Stande sind, den wirklichen Zusammenhang zwischen Druck und Siedetemperatur wiederzugeben.

Ich halte es für nothwendig, hier die Formel von van der Waals besonders zu erwähnen. Während ich hier nachgewiesen habe, dass die Veränderlichkeit des Siedepunktes in ihrer Abhängigkeit vom Druck sich als Function der chemischen Natur der Körper ergiebt, stellte van der Waals eine Formel auf, die diese Veränderlichkeit unabhängig von der Natur der Körper angeben soll: $\left(E + \frac{E}{n^2}\right)(3n-1) = 8m$, d. h. drücken wir Druck, Volum und Temperatur in Theilen ihrer kritischen Werthe aus, so stehen die zu gleichen Theilen der kritischen Drucke gehörigen absoluten Siedetemperaturen bei allen Körpern in constantem Verhältniss.

Hier ist wieder kurz zu bemerken, dass die obige Regel für homologe Reihen, Isomere u. a. sich als sehr nützlich für unsere

praktischen Bedürfnisse in der organischen Chemie erweist. Bekanntlich kann nur von einem kleinen Theile der organischen Körper der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bestimmt werden; bei organischen Körpern mit höherem Kohlenstoffgehalt, sowie bei denjenigen Körpern, die sich schon unterhalb ihres Siedepunktes unter gewöhnlichem atmosphärischem Druck zersetzen, muss der Siedepunkt bei vermindertem Druck ermittelt werden. Es ist daher von Wichtigkeit, eine einfache Regel zu besitzen, welche die Bestimmung der Siedepunkte organischer Körper bei verschiedenen Drucken ermöglicht. Da die Siedepunkte der meisten organischen Körper niemals so genau bekannt sind, dass nicht Abweichungen innerhalb mehrerer Grade stattfinden dürften, so können wir sehr gut und einfach nach den obigen Formeln die Siedepunkte bei homologen Reihen, bei Isomeren u. s. für verschiedene Drucke berechnen, denn der Fehler wird dabei nur einen Bruchtheil eines Grades ausmachen. Die obigen Formeln fordern die Kenntniss nur eines einzigen Siedepunktes; sie ermöglichen auch, die anderen in der organischen Chemie existirenden Regeln, soweit die letzteren gut sind, auch bei der Berechnung des Siedepunktes bei vermindertem Druck anzuwenden.

---

188. F. Kehrmann: Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 28. April.)

Als ich meine kürzlich in diesen Berichten XXIII, 897 veröffentlichte Arbeit »über Chinonimide und Amidochinone« in Coblenz niederschrieb, standen mir leider, ausser dem Handbuch von Beilstein, Hülfsmittel einer Bibliothek nicht zu Gebote. Aus diesem Grunde war es mir entgangen, dass Mylius und Th. Zincke, Ersterer durch Einwirkung von Salzsäure auf Tetramethyldiamidochinon, Letzterer aus Anilidooxychinon durch verdünnte Kalilauge Substanzen isolirt hatten, welche beide Forscher als Dioxychinon ansprechen zu dürfen glaubten. Nach den Resultaten meiner Eingangs citirten Arbeit kann es in der That keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in beiden Fällen das *p*-Dioxychinon vorlag, wenn auch damals für dessen Natur kein experimenteller Beweis, sondern nur Analogie-Schlüsse sprechen konnten.

In diesem Sinne ist denn auch die Bemerkung Seite 905 meiner Abhandlung »dass es mich beinahe wundere, dass Mylius nicht damals bereits das Dioxychinon entdeckt habe«, zu verstehen und dementsprechend zu modificiren.

Aachen, den 27. April 1890.

Anorg. Laboratorium der königl. technischen Hochschule.

Bericht

über die

Feier der Deutschen Chemischen Gesellschaft

zu Ehren

AUGUST KEKULÉ'S

von

Gustav Schultz.

Die Annalen der Deutschen Chemischen Gesellschaft haben ein schönes und grossartiges Fest zu verzeichnen: die am 11. März 1890 in Berlin veranstaltete Kekuléfeier.

Es galt dem Manne Dank und Huldigung darzubringen, welcher vor fünf und zwanzig Jahren seine fruchtbringende Theorie über die Constitution des Benzols und der aromatischen Verbindungen der chemischen Welt gegeben hatte. Beispiellos sind die Anregungen und Erfolge gewesen, welche Wissenschaft und Technik aus seinem Gedanken gewonnen haben. So blieb denn auch die Feier nicht allein auf den immerhin schon bedeutenden Kreis von Fachgenossen beschränkt, sondern erregte weit allgemeinere Theilnahme.

Die in der Vorstandssitzung vom 9. December 1889 mit den Vorbereitungen zu dem Feste betraute, aus den HHrn. J. F. Holtz, E. Jacobsen, C. A. Martius, C. Scheibler, H. Wichelhaus und O. N. Witt bestehende Commission hat ihre Aufgabe in ausgezeichneter Weise gelöst. Das von ihr entworfene Programm bestand in einer Festsitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in dem für diesen Zweck von der Stadt Berlin bewilligten grossen Saal des Rathhauses und in einem darauf folgenden Festmahl.

Eine aussergewöhnlich grosse Anzahl von Fachgenossen war von Nah und Fern bereits am Vorabend der Feier in dem Hörsaale des Universitätslaboratoriums zu der regulären Sitzung der Gesellschaft erschienen und begrüsste dort freudig den anwesenden Jubilar, welchen Hr. A. W. v. Hofmann, der Vorsitzende und Präsident der Gesellschaft, auf den Ehrenplatz geleitete. August Kekulé brachte die ungewöhnlich lange, interessante und debattenreiche Sitzung durch den Vortrag seiner neuen Versuche über die Constitution des Pyridins zum glänzendsten Abschluss. Er zeigte dabei auf treffendste Weise, dass auch

der genialste Forscher rastlos und energievoll in unablässiger Arbeit und mit unendlicher Geduld den oftmals langen und beschwerlichen Weg zu seinem Ziele verfolgen muss, wenn er die Gesetze der Natur ergründen helfen will.

Die ausserordentlich angeregten Zuhörer liessen der langen Sitzung eine noch längere fröhliche Nachsitzung in den Kaiserhallen folgen.

Die Festsitzung im Berliner Rathhause.

Die für die Festsitzung festgesetzte Zeitordnung war folgende:

5 Uhr: Eröffnung der Festsitzung durch den Präsidenten August Wilhelm von Hofmann.

5 Uhr 15 Minuten: Vortrag des Festredners Adolf von Baeyer.

6 Uhr: Ansprache und Uebergabe der Adresse der deutschen chemischen Gesellschaft; Ansprachen der Vertreter fremder Gesellschaften; daran anschliessend: Antwort des Jubilars August Kekulé.

Lange vor Beginn der Sitzung sah man zahlreiche Freunde und Verehrer des Jubilars, hiesige und auswärtige Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vertreter von Staats- und Stadtbehörden, sowie von gelehrten Körperschaften, namhafte Gelehrte und Industrielle, theilweise mit ihren Damen, dem Rathhause zueilen. Dichte Schaaren erstiegen den breiten, prächtig mit Blattpflanzen umsäumten Treppenaufgang.

Die in den Festsaal Eintretenden fanden den mächtigen, der Stadt Berlin würdigen Raum auf das Glänzendste erleuchtet und mit Lorbeer und Palmen reich und geschmackvoll geschmückt. Unwillkürlich blieb der Blick zunächst auf dem gegenüber befindlichen grossen Congressbilde von Anton v. Werner haften, welches dem Ganzen einen bedeutsamen Hintergrund bot. Vor der Mitte dieses Bildes war das Rednerpult, zu seinen beiden Seiten die Tische und Sitze für den Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft aufgestellt. Ihm gegenüber standen zwei Sessel. Der mit frischem Grün unwundene war für den Jubilar bestimmt. Dahinter reihten sich in weitem Bogen zunächst zwei Reihen Ehrensitze für die auswärtigen Mitglieder und Gäste, sodann die Sitzplätze für die übrigen Anwesenden. Für die Damen waren seitwärts besondere Plätze unter den Arkaden reservirt.

Auf einem der Tische des Vorstandes sah man bereits die von dem Maler Carl Röhling mit bekannter Meisterschaft ausgeführte

Adresse der deutschen chemischen Gesellschaft liegen, während auf dem anderen ein Stoss von brieflich und telegraphisch eingegangenen Glückwünschen von dem Antheil Kunde gab, welchen die dem Feste fern Gebliebenen an demselben nahmen.

Die Berliner Mitglieder der deutschen chemischen Gesellschaft waren nahezu vollzählig erschienen; nicht minder stattlich war die Menge der auswärtigen Mitglieder.

Unter den Gästen, welche der Einladung des Vorstandes gefolgt waren, sah man den Generaldirector der Museen Wirkl. Geh. Ob.-Reg.-Rath Schöne, den beständigen Secretär der Academie der Wissenschaften Geh. Med.-Rath Professor du Bois-Reymond, den Director des Gesundheitsamtes Köhler, den Director des naturhistorischen Museums Professor Möbius, den Rector der technischen Hochschule in Charlottenburg Professor Jacobsthal, Geh. Rath Professor Virchow, den Director des statistischen Bureau's Geh. Rath Blenk und als Vertreter der Stadt die Stadträthe Marggraff und Borchardt. Viele hatten mit Bedauern mitgetheilt, dass sie am Erscheinen verhindert seien, wie Se. Excellenz der Hr. Minister v. Berlepsch, der Geh. Cabinetsrath und Wirkl. Geh. Rath v. Lucanus, der Unterstaatssecretär Dr. Bosse, der Rector der Universität Berlin Geh. Justizrath Professor Hinschius, Generallieutenant v. Lattré, Oberbürgermeister v. Forckenbeck, Geh. Ob.-Reg.-Rath Althoff, Geh. Rath v. Helmholtz, Kundt, Weierstrass u. A.

Der trotz seiner weissen Haare jugendlich frische Jubilar wurde bei seinem Erscheinen von den Gratulanten umringt und lebhaft begrüsst.

Gegen 5 Uhr betrat Se. Excellenz der Hr. Cultusminister v. Gossler den Saal und beglückwünschte den Jubilar.

Nachdem letzterer zur Seite des Ministers, sodann der Vorstand der Gesellschaft und sämmtliche Anwesenden ihre Plätze eingenommen, eröffnete der Präsident A. W. v. Hofmann die Sitzung mit folgender Ansprache:

Hochgeehrte Festgenossen!

Gestatten Sie mir, zunächst die aus der Ferne und aus der Nähe zu der heutigen Feier Erschienenen im Namen der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu begrüssen und auf's Herzlichste willkommen zu heissen.

Allerdings bedauert der Vorstand, dass seinen Einladungen zur Betheiligung am heutigen Feste nicht immer hat Folge gegeben werden können. Er beklagt zumal, dass S. M. der Kaiser nicht im Stande gewesen ist, der Sitzung beizuwohnen. Aus dem Geheimen Civil-

kabinet S. M. des Kaisers ist uns auf unsere Einladung folgende Antwort zugegangen:

»Dem Vorstande theile ich im Allerhöchsten Auftrage auf die Immediateingabe vom 20. ds. Mts. ergebenst mit, dass S. M. der Kaiser und König von der Seitens der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Ehren des Geheimen Regierungsraths, Professors Dr. August Kekulé in Bonn am 11. März ds. Js. beabsichtigten Feier mit besonderem Interesse Kenntniss zu nehmen geruht haben. Allerhöchstdieselben lassen für die Einladung zu dieser Festsitzung freundlich danken, bedauern aber, derselben nicht beiwohnen zu können.«

Der Geheime Kabinetsrath, Wirkliche Geheime Rath
gez. v. Lucanus.

Auch seitens der Grosswürdenträger des Reiches sind uns leider verschiedene Absagen geworden. Die socialpolitische Bewegung der Gegenwart nimmt alle Kräfte in Anspruch und lässt für Betheiligung an einem Feste der Wissenschaft kaum die erforderliche Zeit. Um so glücklicher sind wir, den hochgebietenden Minister des öffentlichen Unterrichts an der Seite des Mannes zu erblicken, den wir heute feiern. Wenn es sich um eine Angelegenheit der Wissenschaft handelt, hat Hr. von Goessler immer Lust und Kraft und Zeit!

Verehrte Festgenossen! Es ist nicht das erste Mal, dass die Chemiker zusammentreten, um die Wiederkehr eines Tages festlich zu begehen, an welchem ihre Wissenschaft eine bedeutsame Errungenschaft zu verzeichnen hatte.

Am 1. August 1874 waren hundert Jahre verflossen, seit Priestley, unsterblichen Andenkens, den Sauerstoff entdeckte; an diesem Tage versammelten sich die Chemiker aus allen Staaten der Union in Northcumberland am Susquehanna, wo der grosse Forscher seine letzte Ruhestätte gefunden hat, um in würdiger Weise die Dankbarkeit der gegenwärtigen Generation zu bekunden.

Vier Jahre später, am 20. Mai 1878, ist ein anderes Jubiläum gefeiert worden. An jenem Tage war ein halbes Jahrhundert abgelaufen, seit die erste synthetisch hergestellte organische Verbindung, der Harnstoff, aus den Händen Wöhler's hervorgegangen war, und die Fachgenossen aller Gauen unseres Vaterlandes, Lehrer und Schüler, haben es sich nicht nehmen lassen, dem greisen Forscher in Göttingen ihre Huldigung darzubringen.

Heute feiern wir weder ein hundertjähriges noch ein fünfzigjähriges Jubiläum. Unser Fest gilt nur einem fünfundzwanzigjährigen Gedenktage. Dafür sind wir aber auch glücklich, den Helden des Abends in jugendlicher Frische des Körpers und des Geistes in unserer Mitte

zu begrüssen, in ungeminderter Schaffensfreude und Schaffenskraft, welche noch manchen fruchtbaren Gedanken, demjenigen ähnlich, der uns heute zusammengeführt hat, in Aussicht stellen.

Dieser fruchtbare Gedanke wird heute der Festversammlung aus beredtem Munde in seiner vollendeten Einfachheit und Schönheit dargelegt werden. Der Festredner, Professor Adolf von Baeyer, der berühmte Nachfolger Liebig's in München, ist der älteste Schüler Kekulé's und wie kein Anderer berufen, den Genius seines Lehrers zu feiern. Er wird Ihnen zeigen, wie ein einziger grosser Gedanke fähig ist, eine ganze Wissenschaft zu durchdringen, diese Wissenschaft in kurzer Frist über Jahrzehende hinaus zu beflügeln, ja kommenden Geschlechtern in dem Labyrinthe der Naturerscheinungen als Ariadnefaden zu dienen, so dass dem Glücklichen, welcher diesen fruchtbaren Gedanken gedacht hat, der Ruhm gehört, nicht nur seine Zeitgenossen mit sich fortgerissen zu haben, sondern auch weit über die kurze Spanne seiner eigenen Arbeitszeit hinaus an der Arbeit der in der Wissenschaft Weiterbauenden für und für betheiligt zu bleiben und ihre Triumphe mitzufeiern.

Verehrte Festgenossen, die heutige Feier ist ein »Benzolfest« genannt worden. Dieses Schlagwort ist den Ohren der Chemiker vollkommen geläufig. Allein ich sehe in dieser hochansehnlichen Versammlung neben zahlreichen Fachgenossen auch Viele, von denen ich nicht sicher bin, ob sie zu unserer Fahne geschworen haben; und dies ist zumal der Fall, wenn meine schüchternen Blicke sich zu den schönen Festgenossinnen erheben, welche unsere Feier verherrlichen. Angesichts dieser nicht rein-chemischen Zusammensetzung der Versammlung wollen meine verehrten Fachgenossen entschuldigen, wenn ich im Interesse der nicht-chemischen Gäste einige Andeutungen über den Namen Benzolfest gebe.

Zu dem Ende muss ich Sie bitten, sich einen Augenblick in das zweite Decennium unseres Jahrhunderts zurückzuversetzen. Die trüb brennende, üblen Geruch verbreitende, steter Wartung bedürfende Talgkerze fängt eben an, durch das glänzende, geruchlose, ohne Beihülfe fortbrennende Gaslicht verdrängt zu werden. Allein wir befinden uns noch in dem ersten Stadium der Gasbeleuchtung. Sie werden sich vielleicht wundern, wenn ich Ihnen erzähle, dass die Londoner Strassen damals noch mit tragbarem Gase beleuchtet wurden. Zu diesem Zwecke ward das Leuchtgas — dazumal vorzugsweise aus Harz und Fetten dargestellt — von der Fabrik in starke, eiserne Cylinder gepresst und auf Wagen geladen, welche mit einer lauten Schelle versehen — genau wie unser Klingel-Bolle — morgens durch die Strassen fuhren. In den Wohnungen abgeliefert, wurden die Cylinder in den Keller gelegt und mit dem Röhrensystem des Hauses in Verbindung gesetzt. Dieses tragbare

Gas brannte vortrefflich; es hatte nur eine üble Eigenschaft: unähnlich dem Weine, wurde es durch das Liegen im Keller nicht besser, im Gegentheil, es verschlechterte sich täglich, so dass es schon nach kurzer Frist seine Leuchtkraft nahezu eingebüsst hatte. In ihrer Verzweiflung suchten die Gasfabrikanten bei dem grössten Experimentator des Jahrhunderts, Faraday, Rath und Hülfe. Dem berühmten englischen Forscher fiel es nicht schwer, die Ursache der Erscheinung zu ermitteln. Er fand, dass sich die lichterzeugenden Bestandtheile des Gases schon nach kurzer Zeit in Gestalt eines wasserhellen, flüchtigen Oeles auf dem Boden des Cylinders angesammelt hatten. Die Untersuchung zeigte ihm, dass dieses aus mehreren Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff bestand, und er konnte aus dem Gemisch namentlich einen charakteristischen Körper abscheiden, welchen er seiner Zusammensetzung wegen schlechtweg Zweifachkohlenwasserstoff nannte. Niemand hätte ahnen können, welche glänzende wissenschaftliche und industrielle Laufbahn dem Kindlein, an dessen Wiege ich Sie geführt habe, bestimmt war. Es wurde ihm in der That zunächst auch nur ganz wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Obwohl dem Leuchtgase entstammend, war seine Herkunft dunkel; von seinen Anverwandten oder gar seinen Abkömmlingen war nichts bekannt. Die Chemiker erwärmten sich für das Neugeborene erst, als ihm etwa ein Jahr später Mitscherlich, mein berühmter Vorgänger in dem Lehramt an hiesiger Universität, auf einem ganz anderen Gebiete von Neuem begegnete. Unter dem Namen Benzoësäure war seit langer Zeit ein in weissen Krystallflittern sublimirender Körper bekannt, dessen Zusammensetzung noch wenig erforscht war. Gegen Ende der zwanziger Jahre beschäftigte sich Mitscherlich mit der Untersuchung der Benzoësäure, und siehe, in seiner kundigen Hand spaltete sich diese Substanz in das farblos durchsichtige Gas, welches im Champagner aufperlt, und eine flüchtige Flüssigkeit, in welcher der glückliche Experimentator alsbald den Faraday'schen Kohlenwasserstoff erkannte. Mit seiner Entstehung aus der Benzoësäure war alsbald ein Fingerzeig für die Erkenntniss seiner wahren Natur gegeben, seine einfache Beziehung zu dieser Säure war erkannt, und zum ersten Male klingt der Name Benzol in unsere Ohren. Nicht zufrieden, die Abkunft des Benzols festgestellt zu haben, untersucht Mitscherlich auch das Verhalten desselben zu anderen Körpern, er studirt seine Abkömmlinge. Das Benzol ist ein leichtes Oel, welches auf Wasser schwimmt; löst man diesen Körper in Salpetersäure, so schlägt sich auf Zusatz von Wasser ein schweres Oel nieder, von dem Benzol in allen seinen Eigenschaften verschieden und namentlich durch einen bemerkenswerthen Bittermandelgeruch ausgezeichnet. Mitscherlich belegt dieses Oel, in welchem er einen Theil des Benzols und einen Theil der Salpetersäure wiederfindet, mit dem Namen Nitrobenzol. Der neue

Körper beansprucht alsbald in ungewöhnlichem Maasse die Theilnahme des wissenschaftlichen Forschers; das Nitrobenzol ist das Prototyp einer sich täglich erweiternden Klasse von Verbindungen geworden, welche schon heute nach Hunderten zählt und zu den wunderbarsten Metamorphosen Veranlassung giebt. Aber nicht minder gross als das wissenschaftliche Interesse ist die industrielle Bedeutung, welche das Nitrobenzol gewonnen hat. Etwa ein Jahrzehend nach Mitscherlich's Entdeckung beschäftigte sich ein russischer Chemiker, Zinin, Professor der Chemie in Kasan, mit dem Nitrobenzol. Es gelang ihm mittelst eines einfachen Verfahrens das Nitrobenzol in einen neuen Körper überzuführen, welcher in der Taufe den Namen Anilin erhielt.

Meinen Zuhörern, zumal aber meinen verehrten Zuhörerinnen, ist die seltsame Wandlung bekannt, welche sich seit der Mitte des Jahrhunderts in der Kunst des Färbens vollzogen hat. Diese Wandlung ist eine Folge der Entdeckung des Anilins. Dass das Anilin mannichfaltige Farbenerscheinungen hervorrufe, war von Vielen beobachtet worden; einem englischen Chemiker, Perkin, war es vorbehalten, diese Farben in die Industrie einzuführen. Und in allen Tinten des Regenbogens erstrahlen heute die Anilinfarben. Dieser brennende Purpur, dieses gesättigte Violett, dieses leuchtende Grün, dessen Glanz selbst im Strahle des elektrischen Lichtes nicht erbleicht, diese zarten Blumenfarben alle, in denen wir heute unsere Frauen und Jungfrauen bewundern, — sind Kinder des Anilins. Im Laufe von wenigen Jahren hat sich eine ganz neue Industrie entwickelt, welche jedweden Fortschritt der Wissenschaft alsbald verwerthet, aber auch wieder befruchtend auf diese zurückwirkt und so, oft mit Zinsen, den Dank zahlt, welchen sie der Wissenschaft schuldet. Schon arbeitet eine Legion von Chemikern im Dienste dieser neuen Industrie, und in keinem Lande der Welt hat dieselbe festeren Fuss gefasst, in keinem Lande hat sie sich zu ähnlicher Blüthe entfaltet, als — Dank der unermüdlichen Sorge der Deutschen Regierungen für den chemischen Unterricht auf Universitäten und technischen Hochschulen — als gerade in unserem Vaterlande.

Noch möcht' ich Ihnen eine Andeutung geben, welcher Riese aus dem Kindlein Benzol geworden ist, an dessen Wiege Sie gestanden haben! Als ich vor bereits geraumer Zeit aus England nach meinem Vaterlande zurückkehrte, schenkte mir Hr. Faraday, dem ich, obwohl selber bereits mit einem chemischen Lehramte betraut, Jahre lang zu Füssen gesessen hatte, beim Abschied die kleine Röhre, die ich in Händen halte. »Sie enthält das erste Specimen von Benzol« sagte er, »welches ich im Jahre 1828 aus dem comprimirten Leuchtgase gewonnen habe. Damit nichts durch Verdampfen verloren gehe, ist die Flüssigkeit in eine Röhre eingeschmolzen«. Die Röhre trägt, mit einem Diamantgriffel von Faraday's Hand geschrieben, die

Aufschrift: *Bicarburetted Hydrogen.* Der Name Benzol existirte noch nicht. Die Röhre enthält vielleicht 3 g Benzol. Heute beläuft sich, wie mir heute Morgen noch von competenter Seite mitgetheilt worden ist, die gesammte Jahresproduction von Benzol auf 200000 Centner.

Verehrte Festgenossen! Ich habe Sie eilenden Fusses der Laufbahn des Benzols entlang geführt. Nur bei wenigen Etappen derselben haben wir uns kurz aufgehalten. Der beste Theil der Geschichte kommt aber, wie immer, zuletzt. Noch haben Sie zu erfahren, wie das Benzol in die Hände Kekulé's gelangt ist, und was dieser geniale Forscher aus demselben gemacht hat. Prof. von Baeyer wird Ihnen zeigen, wie der Scharfsinn dieses Mannes bis in die Eingeweide des Benzols eingedrungen ist, wie sich seinem geistigen Auge die Lagerung der Atome in diesem Körper erschlossen hat, wie er erkannt hat, dass sich diese Atome, eines nach dem anderen, durch anderweitige Atome oder Atomcomplexe ersetzen lassen und wie das Benzol durch diese Erkenntniss die Muttersubstanz eines grossen Theiles der in dem Thiere und in der Pflanze auftretenden Verbindungen geworden ist. Er wird Ihnen das Benzol als die Fackel schildern, welche in dem letzten Vierteljahrhundert den Pfad der in das Gebiet der chemischen Erscheinungen Eindringenden erhellt hat, als das leuchtende Sternbild, nach welchem die chemischen Forscher auch kommender Zeiten dankbar ihren Curs steuern werden.

Hr. Adolf v. Baeyer:

Hochgeehrte Festgenossen!

Sie haben soeben aus dem Munde unseres hochverehrten Präsidenten vernommen, welche Schicksale das Benzol gehabt, ehe es in die Hände August Kekulé's gelangt ist. Er hat dabei aber verschwiegen, wie gross der Antheil gewesen, den er selbst an der Ausbildung dieses so wichtigen Theiles unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der organischen Chemie genommen. Gern würde ich diese Unterlassung wieder gut machen und Ihnen schildern, welchen Einfluss Hofmann's Arbeiten über das Anilin und die Anilinfarbstoffe auf den ganzen Gang der Entwickelung unserer Disciplin ausgeübt, und wie die Fackel, die er angezündet, uns noch heute auf dem Pfade der Forschung leuchtet, auch würde ich mit Vergnügen der Einladung folgen, welche er an mich gerichtet, Ihnen ein Bild von dem grossartigen Impulse zu geben, den die Chemie durch Kekulé's theoretische Arbeiten empfangen, doch reicht die mir zugemessene Zeit nicht aus, um über die Grenzen des Themas hinauszugehen, welches uns heute in erster Linie beschäftigen muss.

Feiern wir ja doch heute die 25jährige Wiederkehr der Tage, in denen Kekulé seine Theorien des Benzols ersonnen, und mögen die

Folgen dieser Theorie noch so grossartige gewesen sein, was wird uns mehr am Herzen liegen als die Frage: ist diese Theorie denn auch richtig gewesen? Hat sie blos dadurch anregend gewirkt, dass sie den Forschern die Fragestellung erleichtert hat, oder liegt ihr ein dauernder Kern zu Grunde, der sie zu einem ähnlichen Range der Gewissheit erhebt, wie ihn die Atomtheorie einnimmt?

Diese Ueberlegung hat mich bewogen, alle Bedenken bei Seite zu setzen, welche mit der Darlegung streng wissenschaftlicher Untersuchungen vor einem nur theilweise aus Fachmännern bestehenden Zuhörerkreis verbunden sind, und ich hoffe dabei auf Ihre Zustimmung rechnen zu können.

Die Schwierigkeit, sich eine Vorstellung von der Natur der zu behandelnden Probleme zu bilden, wird ausserdem erheblich durch diese Modelle verringert, die wir ebenfalls Kekulé verdanken.

Ueber die Bedeutung, die derselbe seinen Modellen beigelegt, scheint mir hier und da Unklarheit zu herrschen, da man häufig der Meinung begegnet, van 't Hoff habe das Kohlenstoffatom zuerst mit einem Tetraëder verglichen, und dadurch die räumliche Vorstellung möglich gemacht. Dies ist aber nicht der Fall, wie Sie aus folgenden Worten[1]) Kekulé's ersehen werden, mit denen er im Jahre 1867 seine Modelle eingeführt hat:

»Die Unvollkommenheit der älteren Modelle lässt sich vermeiden, wenn man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaëdrischer Axen so von der Atomkugel auslaufen lässt, dass sie in Tetraëderebenen endigen.«

Kekulé stellte sich daher das Kohlenstoffatom schon damals so vor, wie es van 't Hoff sieben Jahre später gethan hat. Das, was van 't Hoff den Kekulé'schen Ideen hinzugefügt hat, war eigentlich etwas, das in den Modellen enthalten ist, und von Kekulé nur gewissermaassen hinausinterpretirt wurde.

Es ist da mit den Kekulé'schen Modellen einigermaassen so gegangen, wie es Hertz von der electromagnetischen Lichttheorie Maxwell's sagt: »Man kann diese wunderbare Theorie nicht studiren, ohne bisweilen die Empfindung zu haben, als wohne den mathematischen Formeln selbstständiges Leben und eigener Verstand inne, als seien dieselben klüger als wir, klüger als ihr Erfinder, als gäben sie uns mehr heraus, als seiner Zeit in sie hineingelegt wurde. Es ist dies auch nicht geradezu unmöglich; es kann eintreten, wenn nämlich die Formeln richtig sind, über das Maass dessen hinaus, was der Erfinder sicher wissen konnte. Freilich lassen sich solche umfassende und richtige Formeln nicht finden, ohne dass mit dem

[1]) Zeitschr. f. Chem. N. F. 3, 218.

schärfsten Blick jede leise Andeutung der Wahrheit aufgefasst wird, welche die Natur durchscheinen lässt.«

Worin waren nun die Kekulé'schen Modelle klüger als ihr Erfinder, und was haben sie mehr herausgegeben, als er hineingelegt hat? Die Antwort ist leicht zu geben. Kekulé dachte sich zwar die Anordnung der Atome im Raume in ähnlicher Weise, wie die Modelle es ausdrücken, er nahm aber zugleich an, dass die vier Anziehungspunkte des Kohlenstoffatoms ohne Weiteres ihre Plätze zu tauschen vermögen, so dass für jede Verbindung eines Kohlenstoffatoms mit 4 verschiedenen Elementen nur eine Gleichgewichtslage existirt. Er machte also die Hypothese, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Beweglichkeit existirt, welche, wie wir jetzt wissen, erst bei höherer Temperatur eintritt. Auch ist es sehr wohl möglich, dass andere vier- oder mehrwerthige Elemente diese Eigenschaften des Kohlenstoffs nicht theilen, und dass es z. B. nur eine Verbindung des Siliciumatomes mit 4 verschiedenen Elementen giebt, und dass, wie man annimmt — ob mit Recht, mag dahingestellt bleiben — auch nur eine Form des Methyläthylpropylbutylammoniumjodids existirt. Eine Stereochemie des Kohlenstoffs existirte daher wenigstens in den Köpfen mehrerer Chemiker schon damals in derselben Form wie heute, und es ist nur dieser eine Punkt, welchen Kekulé nicht erkannt, und den richtig aufgefasst und auf das fruchtbarste verwerthet zu haben van 't Hoff's unbestrittenes und hohes Verdienst ist.

Eine weitere wichtige Eigenschaft dieser Modelle ist der Winkel, den die Drähte mit einander bilden, wenn man gewisse Combinationen der Kohlenstoffatome herstellt. Jeder, der mit diesen Modellen gearbeitet hat, wird ohne Zweifel bemerkt haben, dass diese Winkel nahezu oder ganz verschwinden, wenn man 6 oder 5 Atome Kohlenstoff zu einem Ring vereinigt. Auch will ich ausdrücklich hervorheben, dass van't Hoff die Bemerkung gemacht hat, dass 6 seiner Tetraëder sich zu einem Ring schliessen, wenn man sie in der Richtung der Anziehungen mit einer Ecke zusammenlegt. Aber Niemand scheint früher den Versuch gemacht zu haben, die Bedeutung der Winkel zu erklären, welche die Axen in anderen Formen, z. B. beim Aethylen oder beim Trimethylen machen. Und doch sind dieselben offenbar für das Verständniss der Constitution einer Verbindung ebenso wichtig, wie die räumlichen Verhältnisse, wie ich in der sogenannten »Spannungstheorie« nachzuweisen gesucht habe.

Da die beiden mechanischen Begriffe Spannung und Druck bei den folgenden Auseinandersetzungen eine Hauptrolle spielen, muss ich hier zunächst darlegen, wie dieselben auf chemische Verhältnisse übertragen werden können.

Stellen wir uns das Aethan vor, so werden die beiden Kohlenstoffatome desselben durch eine Kraft aneinandergedrückt, welche

der Resultante der Anziehungskräfte sämmtlicher Atome in der Richtung der Verbindungslinie der beiden Kohlenstoffatome entspricht. Eine derartige Kraft soll im Folgenden als Druck bezeichnet werden, da sie dem mechanischen Druck vollständig analog ist.

Im Aethylen sind nach der gebräuchlichen Anschauung zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Affinitätspunkten mit einander verbunden. Die Festigkeit dieser doppelten Bindung ist geringer als die der einfachen. Dies kann einen zweifachen Grund haben, entweder ist durch den Wegfall zweier Wasserstoffatome die Stärke der Anziehung zwischen Kohlenstoffatom und Kohlenstoffatom überhaupt verringert, oder es ist daran der Umstand Schuld, dass die beiden Affinitäten nicht mehr in der ihnen im Methan zukommenden Richtung wirken. Zur Entscheidung dieser Frage kann das Verhalten der aus mehreren Methylengruppen gebildeten Ringe benutzt werden. In diesen sind immer dieselben CH_2-Gruppen mit einander vereinigt; findet man in ihnen einen deutlichen Unterschied in Bezug auf die Festigkeit der Bindung, so muss dieselbe der aus den Modellen ersichtlichen Ablenkung der Achsenrichtung zugeschrieben werden. Dies hat sich nun in der erwünschtesten Weise bestätigt, indem derjenige Ring, in welchem die grösste Ablenkung vorhanden ist — das Trimethylen — auch am leichtesten gesprengt wird. Ich schliesse nun daraus, dass derselbe Grund auch im Aethylen, welches man als einen, dem Trimethylen ähnlichen Ring, betrachten kann, wirksam ist.

Diese Abnahme der Anziehung in Folge der Aenderung der Richtung der einzelnen Affinitäten kann man durch den Vergleich mit federnden Drähten deutlich machen. Das gewöhnliche mechanische Verfahren, die Kräfte nach den verschiedenen Richtungen nach dem Parallelogramm der Kräfte zu zerlegen, ist dagegen hier nicht anwendbar, da eine Affinität immer nur als Einheit wirkt, und nicht in verschiedene nach verschiedenen Richtungen wirkende zerlegt werden kann.

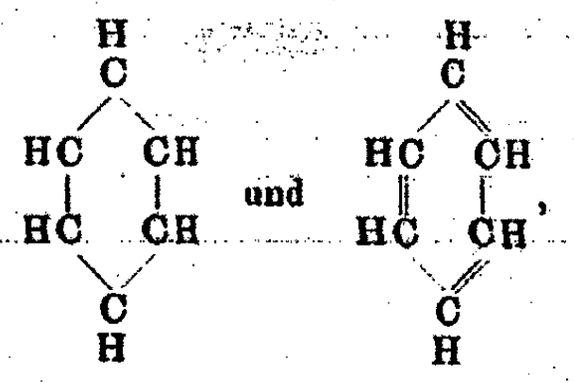
Dabei ist aber festzuhalten, dass die Federn nur ein Bild sind, und nur erläutern sollen, dass eine einheitliche nicht theilbare Kraft bei der Ablenkung von der ihr ursprünglich zukommenden Richtung abgeschwächt wird. Es sind dies Bilder, welche die bei chemischen Vorgängen beobachteten Gesetzmässigkeiten anschaulich machen sollen, aber nicht mit der Sache selber verwechselt werden dürfen, ebenso wenig wie man aus dem Kekulé'schen Modell den Schluss zu ziehen befugt ist, dass der damit operirende Chemiker sich die Valenzen als Drähte denkt.

Die hier bildlich durch Federn repräsentirte Kraft werde ich Spannung nennen. Es ist klar, dass Druck und Spannung einander entgegen wirken und sich unter Umständen ganz aufheben können; so ist es denkbar, dass die doppelte Bindung durch einen starken Druck

Eigenschaften erlangt, welche denen einer einfachen Bindung ähnlich sind, und ein solcher Druck würde durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch andere Gruppen hervorgerufen werden können. —

Kekulé hat seine Benzoltheorie zuerst im Bulletin de la Société chimique de Paris am 27. Januar 1865, also vor fünf und zwanzig Jahren veröffentlicht. Darauf folgte eine ausführlichere Darstellung in deutscher Sprache in dem am 6. Februar 1866 ausgegebenen Heft von Liebig's Annalen.

Er stellte damals zwei Formeln auf:



gab aber letzterer den Vorzug, so dass man sie allgemein als Kekulé's Benzolformel bezeichnet. Wir werden nun sehen, dass beide Formeln richtig sind, d. h., dass sie beide zusammengenommen die bekannten Thatsachen besser erklären, als irgend eine andere Formel.

Kekulé war bei der Aufstellung seiner Theorie von der Anzahl der möglichen Substitutionsproducte ausgegangen.

Zahllose Chemiker folgten seinen Spuren und stellten eine fast unübersehbare Reihe von Substitutionsproducten dar, die immer neue Beweise für die Richtigkeit der Substitutionstheorie brachten. Zugleich tauchten aber auch neue Formeln auf, die den Anforderungen dieser Theorie ebenso gut entsprachen und in manchen Beziehungen zur Erklärung des eigenthümlichen Verhaltens des Benzols besser geeignet schienen. Es sind dies die Ladenburg'sche Prismaformel und die Claus'sche Diagonalformel, während die Dewar'sche Formel wegen ihres Mangels an Symmetrie nicht in Betracht gezogen zu werden braucht.

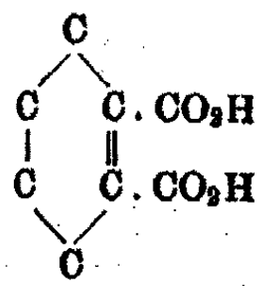
Zur Entscheidung der Frage, welche von diesen drei Formeln die richtige ist, mussten daher neue Wege eingeschlagen werden.

Zunächst führte das Studium des Succinylobernsteinsäureäthers zum Beweise der Unrichtigkeit der Prismaformel. Beim Uebergang vom Benzol in Hexamethylen bleiben nach Kekulé's Formel die drei Parastellungen erhalten, während nach der Prismaformel zwei in Orthostellungen übergehen und nur eine unverändert bleibt.

Kann man nun nachweisen, dass bei der Reduction einer Benzol- zu einer Hexamethylenverbindung zwei Parastellungen erhalten bleiben, so ist damit die Unrichtigkeit der Prismaformel dargethan. Dies geschah folgendermaassen: Dioxyterephtalsäureäther liefert bei der

Reduction Succinylobernsteinsäureäther. In ersterem stehen Carboxyle und Hydroxyle in der Parastellung, dasselbe folgt für den letzteren aus seiner Synthese aus Bernsteinsäureäther, folglich bleiben zwei Parastellungen erhalten. Ladenburg hat nun gegen die Strenge dieses Beweises den Einwand erhoben, dass die Sauerstoffatome bei dem Uebergange des Dioxyterephtalsäureäthers in Succinylobernsteinsäureäther von einem Kohlenstoffatom zu dem andern wandern könnten. Ich halte dies für wenig wahrscheinlich, brauche aber auf eine nähere Besprechung nicht einzugehen, da ein neuer Beweis beigebracht werden kann, der an Strenge nichts zu wünschen übrig lässt.

Die Phtalsäure enthält die beiden Carboxyle in der Orthostellung. Reducirt man dieselbe bis zur Hexahydrosäure, so erhält man eine Substanz, die sich genau wie Dimethylbernsteinsäure verhält und leicht ein Anhydrid giebt, während die Hexahydroisophtalsäure dies nicht thut. Die Hexahydrophtalsäure enthält daher die beiden Carboxyle noch in der Orthostellung, während die Prismaformel die Metastellung erfordert. Es existirt ferner eine Tetrahydrophtalsäure, die sehr leicht in ein Anhydrid übergeht und bei der Oxydation Adipinsäure liefert. Dieselbe muss ebenfalls die Carboxyle in der Orthostellung enthalten, da nur eine Säure von der Constitution:



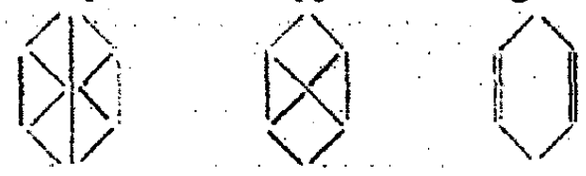
diesen beiden Bedingungen genügen kann. Die Prismenformel ist daher trotz ihrer eleganten Form zu verwerfen.

Für die stereochemische Forschung ist dieses Resultat von grosser Bedeutung, da das Prisma geometrische Verhältnisse zeigt, welche mit den Erfahrungen, die man sonst auf diesem Gebiet gemacht hat, nicht wohl vereinbar sind. So ist es z. B. schwer verständlich, wie die vom Prisma abgeleitete Phtalsäure ein Anhydrid geben kann.

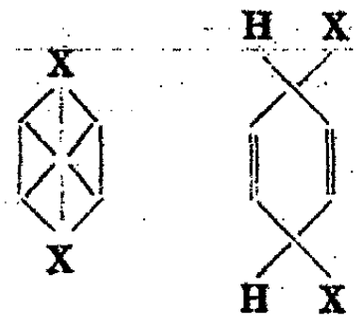
Eine zweite Aufgabe bestand in der experimentellen Prüfung der Richtigkeit von Claus' Diagonalformel:

Nach der neueren Interpretation ihres Urhebers enthält diese Formel drei centrale Bindungen, die sich in Folge der weiteren Entfernung der durch sie verbundenen Atome anders verhalten, wie die peripheren, und namentlich leichter gesprengt werden können. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so sollte man erwarten, dass nach der Sprengung

der einen centralen Bindung die beiden andern noch nachweisbar sein würden. Anstatt dessen konnten aber bei Ausführung des Experimentes nur doppelte Bindungen constatirt werden, und es wurde daraus der Schluss gezogen, dass derartige Parabindungen im Benzol nicht existiren. Claus hat dagegen geltend gemacht, dass die beiden restirenden Parabindungen sich in doppelte Bindungen umlagern könnten:

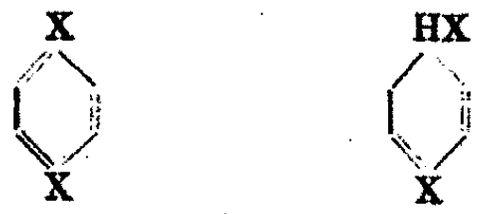


Auf den ersten Blick scheint es nun leicht, diese Frage experimentell durch die Reduction der Terephtalsäure zu entscheiden. Hat Claus Recht, so müsste die zuerst entstehende Dihydrosäure die Formel:



besitzen.

Nach Kekulé's Formel wäre eine Säure von folgender Constitution zu erwarten gewesen.

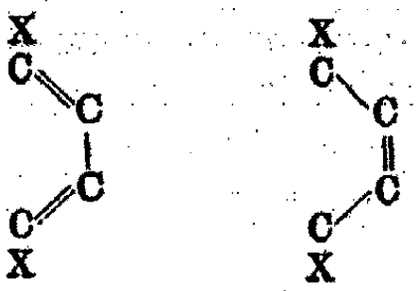


Das Experiment hat gezeigt, dass bei vorsichtigster Reduction eine Dihydrosäure entsteht, welche der Claus'schen Ansicht entspricht. Zu gleicher Zeit wurden aber auch Beobachtungen gemacht, aus denen hervorgeht, dass man auch bei Annahme der Kekulé'schen Formel genau zu demselben Resultat gelangt.

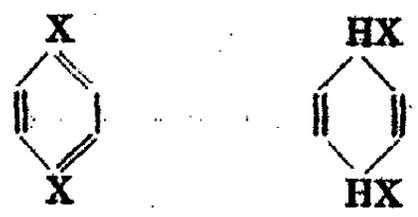
Die Dihydrosäure

liefert nämlich bei der Reduction eine Tetrahydrosäure von folgender Constitution:

Auch hier ist also die Reduction so vor sich gegangen, als ob eine sprengbare Parabindung vorhanden wäre. Um jeden Zweifel in dieser Richtung zu heben, habe ich endlich im Verein mit Hrn. Rupe die Mukonsäure reducirt und bin dabei zu genau demselben Resultat gekommen.

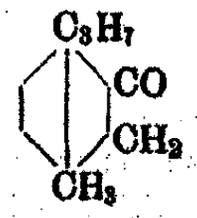


Auch die Mukonsäure liefert eine Hydromukonsäure von entsprechender Form, und es ist somit erwiesen, dass die Addition von Wasserstoff in der Parastellung durchaus nicht das Vorhandensein einer Parabindung im Ringe erfordert. Die Reduction der Terephtalsäure ist daher durch die Kekulé'sche Formel erklärbar:

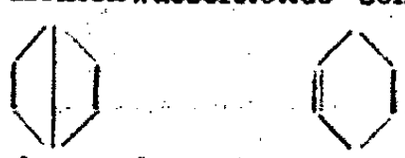


Dieses Resultat findet eine weitere Bestätigung in dem Umstande, dass es Derivate des Hexamethylenringes giebt, welche aller Wahrscheinlichkeit nach eine Parabindung enthalten, dabei aber vollständig von den Reductionsproducten des Benzols verschieden sind.

Viele Chemiker nehmen an, dass der Campher die Formel:

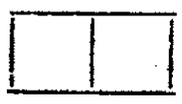


besitzt. Ist dies richtig, so wird das aus Borneol von Kachler und Spitzer erhaltene Hydrocamphen ein Abkömmling des mit dem Tetrahydrobenzol isomeren Kohlenwasserstoffes sein, den ich Norhydro-



Norhydrocamphen Tetrahydrobenzol

camphen nennen will, und der auch als ein naphtalinartiges Derivat des Tetramethylens betrachtet werden kann.

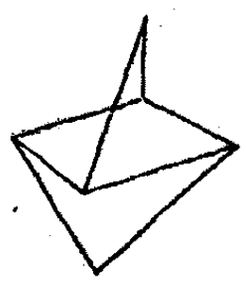


Dem entsprechend ist er gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Bestätigt sich dieses, so ist bewiesen, dass eine im Hexamethylenring auftretende Parabindung beständig ist und nicht den Charakter einer doppelten Bindung an sich trägt.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und dieselben Betrachtungen beim Dihydrobenzol anstellen. Nach Claus hat das erste Reductionsproduct des Benzols ursprünglich die Form:

Denkt man sich die Atome in dieser Substanz so gelagert, dass eine möglichst geringe Ablenkung der Anziehungsrichtung der Kohlenstoffatome stattfindet, so erhält man ein Tetramethylen, in welchem je ein Paar gegenüberliegender Kohlenstoffatome durch ein Kohlenstoffatom verbunden ist. Die Kohlenstoffatome bilden im Modell ein Octaëder:



Es ist nun nicht einzusehen, weshalb ein solcher Körper so unbeständig sein soll, dass er sich sofort in einen Ring mit 2 doppelten Bindungen umlagern muss. Gelingt seine Darstellung, so wird er meiner Meinung nach vom Dihydrobenzol verschieden sein, und damit wäre die Theorie der Parabindungen endgültig widerlegt.

Durch das Studium der Reductionsproducte der Terephtalsäure ist nachgewiesen worden, dass der Benzolring aus einem Ring mit drei doppelten Bindungen entsteht, und sich ebenso bei der Reduction wie ein solcher verhält. Es wäre aber doch denkbar, dass unter anderen Umständen Gebilde aus dem Benzol entstehen, die nicht der Kekulé'schen Formel entsprechen. Es könnte z. B. der Fall eintreten, dass bei der Bildung des Tetrahydrobenzols zwei einander gegenüber stehende Kohlenstoffatome sich mit einander verbinden, unter Bildung des Norhydrocamphens:

Hierauf ist zu erwidern: Denkbar ist dies freilich, und es wird gewiss Umstände geben, unter denen sich Benzol in ein Campherderivat verwandeln lässt, ebenso wie Campher in Cymol übergeht.

Eine solche Reaction ist aber keine glatte und erfolgt nur durch Einwirkung starker Erschütterungen.

Im Benzol stehen nur benachbarte Kohlenstoffatome in Verbindung, dem Zusammentreten nicht benachbarter widerstrebt die Steifigkeit des Ringes, welche auch beim Hexamethylen erhalten bleibt. Es beweist dies die Unfähigkeit der Hexahydroisophtalsäure ein Anhydrid zu bilden, während bei unbeschränkter Beweglichkeit des Ringes ein solches — analog der Glutarsäure — entstehen müsste.

Die Tetrahydroterephtalsäure ist daher als ein Derivat des Benzols zu betrachten, die noch nicht dargestellte isomere Dicarbonsäure des Norhydrocamphens dagegen nicht:

Norhydrocamphendicarbonsäure.

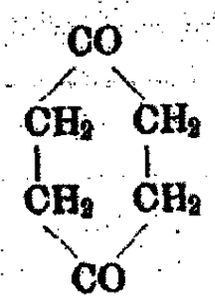
Tetrahydroterephtalsäure.

Das Benzol ist trotz seiner inneren Festigkeit noch als ein Ring anzusehen und kann daher bei ruhigem Verlaufe der Reaction auch immer nur Sechsringe liefern. Hydroterephtalsäuren und Chinon sind wahre Benzolderivate, ebenso wie das Propan ein Derivat des Propylens ist. Das Norhydrocamphen kann vielleicht auch aus dem Benzol entstehen, es gehört aber einer anderen Reihe an und steht zu diesem in einer ähnlichen Beziehung wie das Trimethylen zu dem Propylen.

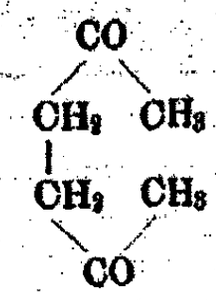
Nachdem nun nachgewiesen ist, dass das Benzol weder die Prisma- noch die Diagonalformel besitzt, bleibt nur noch die Kekulé'sche Formel übrig. Da diese aber doppelte Bindungen enthält, und das Benzol sich andererseits durchaus verschieden von den doppelte Bindungen enthaltenden Körpern der Fettreihe verhält, so ist zunächst zu untersuchen, ob in ringförmigen Gebilden, welche nicht Benzolderivate sind, Kräfte nachgewiesen werden können, die in diesem Sinne verändernd auf die Natur der doppelten Bindung wirken.

Eine einfache mechanische Betrachtung lehrt, dass in einem Ringe zwischen den Gliedern desselben ein Druck herrschen muss, der durch das Bestreben derselben, sich in Folge der Fernewirkung (intermolecularen Anziehung von Wislicenus) nach dem Innern zu bewegen, verursacht wird. Dieser Druck äussert sich nicht nur durch die Beständigkeit von Combinationen, die im offenen Zustande unbeständig sind (Hexaketohexamethylen von Nietzki), sondern auch in Atomverschiebungen, wie beim Succinylobernsteinsäureäther, und ist um so grösser, je kleiner der Durchmesser des Ringes ist.

Das *p*-Diketohexamethylen ist ein ringförmig geschlossenes Acetonylaceton:

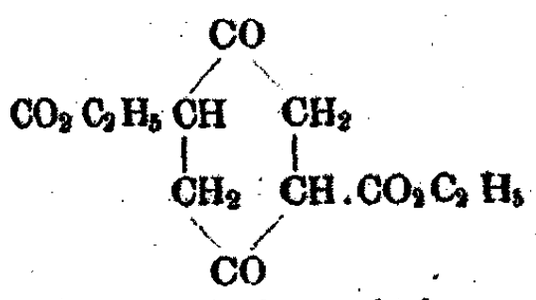


p-Diketohexamethylen

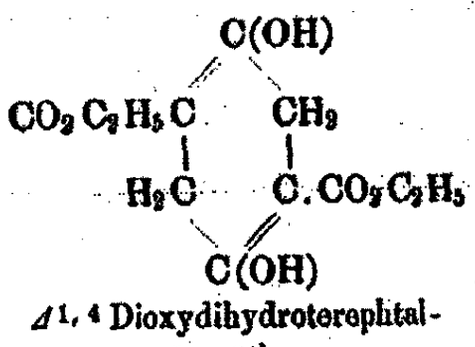


Acetonylaceton

und verhält sich wie dieses genau wie ein Keton. Führt man nun in das *p*-Diketohexamethylen zwei Carbäthoxyle in der Parastellung ein, so erhält man den Succinylobernsteinsäureäther, welcher im freien Zustande wohl unzweifelhaft nicht als Diketohexahydroterephtalsäureäther, sondern als Dioxydihydroterephtalsäureäther aufzufassen ist[1]).



Diketohexahydroterephtal-säureäther.



$\Delta^{1,4}$ Dioxydihydroterephtal-säureäther.

Die Einführung des Carbäthoxyls in das *p*-Diketohexamethylen macht den Wasserstoff des damit verbundenen Kohlenstoffs beweglich. In Folge dessen wird die Gruppe CO.CH durch den im Ringe vorhandenen Druck zu C(OH) = C zusammengeschoben, da man annehmen kann, dass die Schwerpunkte zweier doppelt gebundener Kohlenstoffatome entsprechend dem durch das Modell gegebenen Bilde einander näher stehen, als die einfach gebundener. Diese letztere Hypothese wollen wir als bewiesen betrachten.

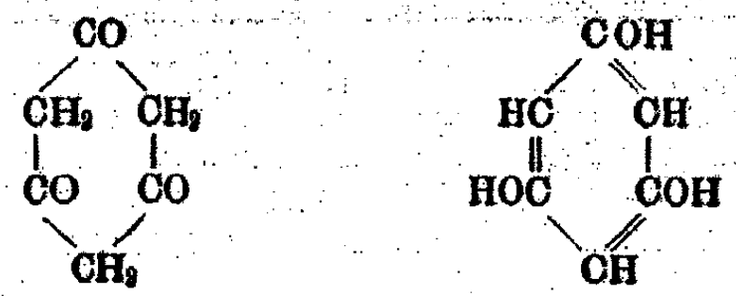
Nach diesen Principien findet also beim Uebergang des Diketohexahydroterephtalsäureäthers in Dioxyhydroterephtalsäureäther eine Verengerung des Ringes statt. Könnten wir diese Verengerung verhindern, z. B. durch einen hineingesteckten festen Cylinder, so würde die Umlagerung nicht eintreten können, der Diketohexahydroterephtalsäureäther würde sich wie ein ausgedehnter Gummiring um den Cylinder legen, und erst nach Herausnahme desselben in den Dioxydihydroterephtalsäureäther übergehen.

Ganz ebenso verhält sich das Phloroglucin. Als Derivat des Malonsäureäthers kommt ihm die Formel eines Triketohexamethylens

---

[1]) Baeyer und Noyes, diese Berichte XXII, 2169.

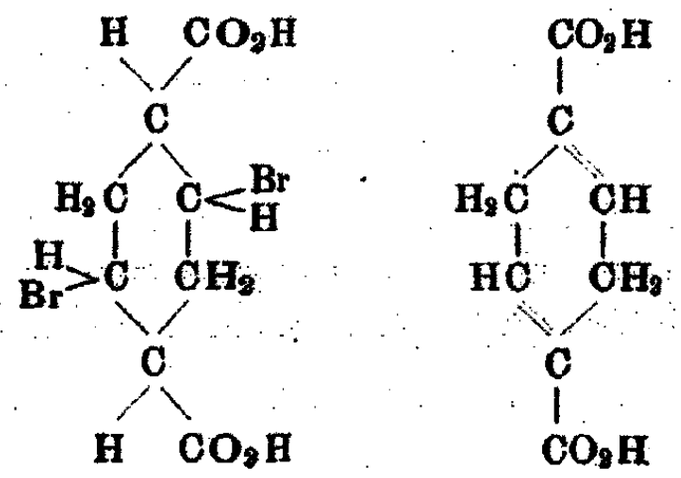
zu. Dies ist aber nicht beständig und zieht sich in Folge des inneren Druckes zum Trioxybenzol zusammen.



Die Uebereinstimmung im Verhalten zwischen dem Succinylobernsteinsäureäther und dem Phloroglucin ist nun für die Theorie des Benzols von fundamentaler Bedeutung, da sie beweist, dass in dem Benzolkern des Phloroglucins drei doppelte Bindungen enthalten sind, welche sich sowohl durch ihre Entstehung als auch durch ihr Verhalten gegen Reagentien ganz ebenso verhalten wie die beiden doppelten Bindungen in Succinylobernsteinsäureäther.

Gehen wir nun zur Betrachtung der Terephtalsäure über.

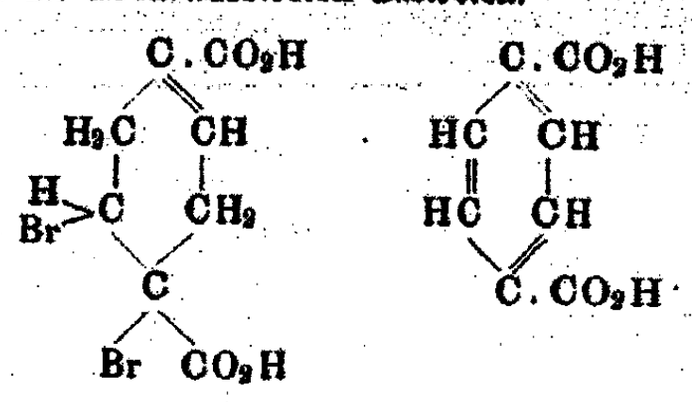
Wählt man als Ausgangspunkt eine zweifach gebromte Hexahydroterephtalsäure, in der die Bromatome in der Parastellung stehen, so kann man durch Bromwasserstoffabspaltung genau denselben Effekt erzielen, der in der Diketohexahydroterephtalsäure durch freiwillige Zusammenziehung hervorgebracht wird:



Die in dieser Dihydroterephalsäure enthaltenen doppelten Bindungen zeigen durch ihre Additionsfähigkeit ein Verhalten, welches zu der Annahme berechtigt, dass dieselben im Succinylobernsteinsäureäther in der nämlichen Form enthalten sind.

Um die Contraction des Triketohexamethylens in Trioxybenzol in derselben Weise nachzuahmen, müsste man von der 1, 3, 5 Tribromhexahydroterephtalsäure ausgehen. Da diese aber unbekannt ist, kann man für dieselbe das Bromid der 1, 4 Dihydroterephtalsäure substituiren, unter der gewiss berechtigten Annahme, dass die Brom-

atome mit den an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Wasserstoffatomen als Bromwasserstoff austreten.



Der Vorgang entspricht offenbar der Contraction des Phloroglucins, aber das Product, die Terephtalsäure, zeigt Eigenschaften, welche beweisen, dass die im Phloroglucin enthaltenen doppelten Bindungen in der Terephtalsäure nicht mehr, oder wenigstens nicht mehr in derselben Form, enthalten sind. Besitzt doch z. B. das dem Succinylobernsteinsäureäther entsprechende Derivat der Terephtalsäure — die Dioxyterephtalsäure — nicht mehr die geringste Neigung zu tautomerer Umlagerung. Dieselben Vorgänge, nur in umgekehrter Reihenfolge, spielen sich ab, wenn man die Terephtalsäure reducirt.

Die Erklärung dieses Sprunges in den Eigenschaften bei der Bildung der dritten doppelten Bindung ist nun die Aufgabe der Benzoltheorie.

Man kann zu diesem Zweck die Annahme machen, dass die Fernewirkung sehr viel schneller wächst, als die räumliche Entfernung abnimmt. Es ist dann denkbar, dass mit der Bildung der dritten doppelten Bindung erst eine solche räumliche Annäherung der Ringatome eintritt, welche einen so grossen inneren Druck, wie im Benzol angenommen werden muss, hervorzurufen im Stande ist. Ob nun bei dieser innigen Zusammenlagerung von 6 Kohlenstoffatomen die doppelte Bindung in der Form, wie sie in dem Dihydrobenzol existirte, erhalten bleibt, oder ob eine Zustandsveränderung eintritt, wie sie Kekulé in seiner Oscillationsformel oder Armstrong und ich in der centrischen Formel haben ausdrücken wollen, das muss vorläufig dahingestellt bleiben. Alle unsere Methoden, die Constitution einer Verbindung festzustellen, beruhen auf dem Nachweise einer Atomverkettung, über die sonstigen Schicksale der Valenzen wissen wir noch nichts. Wir sind daher ebensowenig im Stande, die Constitution des Benzols durch Valenzstriche auszudrücken, wie wir dies bei dem Molekül des freien Stickstoffs thun können. Aus dem Umstande, dass der Stickstoff bei seiner Verbindung mit Wasserstoff dreiwerthig erscheint, folgt durchaus nicht, dass das Symbol N≡N ein richtiges Bild von der Constitution des Elementes giebt. Das Benzol ist für das Kohlenstoffatom dasselbe, was das Stickstoffmolekül für

das Sticketoffatom ist. Es ist ein festes Gerüst, dessen Wasserstoffatome beliebig ersetzbar sind. Wird sein Zusammenhang an irgend einer Stelle gelockert — sei es durch Addition oder Umlagerung —, so treten stets nur doppelte Bindungen zu Tage.

Die Theorie des Benzols lässt sich demnach in folgender Weise aussprechen.

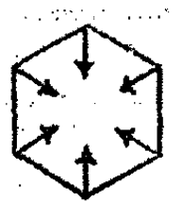
Das Benzol ist ein aus sechs CH-Gruppen gebildeter Ring. Die Festigkeit der Bindung der einzelnen Glieder hängt ab von der Natur und der Stellung der Substituenten; eine Erklärung dieses Umstandes kann jedoch noch nicht gegeben werden. Denkbar ist, dass die Ursache in einer Erweiterung oder Verengerung des Ringes liegt.

Die lockerste Benzolverbindung ist das Phloroglucin. In demselben sind drei doppelte Bindungen vorhanden, welche nur wenig fester sind als die in den Körpern der Fettreihe.

Eine mittlere Stellung nehmen Naphtalin und Phenanthren ein, da sie zwar Halogene addiren, aber gegen Permanganat beständig sind. Es sind in ihnen daher doppelte Bindungen von mittlerer Festigkeit anzunehmen.

Die festesten Verbindungen sind das freie Benzol, die Carbonsäuren und ähnliche Gebilde. Die doppelten Bindungen treten hier nur unter gewissen Umständen zu Tage. Der Benzolring nähert sich einem Grenzzustand, den ich das »ideale Benzol« nennen möchte, in welchem die sechs CH-Gruppen mit ausserordentlicher Festigkeit aneinander gebunden sind, so dass der Ring als ein völlig symmetrischer erscheint, und die vierte Valenz des Kohlenstoffs für unsere Wahrnehmung verschwindet. In diesem Zustande erscheint das Kohlenstoffatom also als dreiwerthig; man erhält die diesen Gedanken ausdrückende Formel des Benzols, wenn man die sechs CH-Gruppen durch einfache Striche verbindet. Damit aber die besondere Bedeutung dieser Striche, welche von derjenigen abweicht, die wir als Symbol der gewöhnlichen einfachen Bindung gebrauchen, gebührend hervortritt, schlage ich vor, das ideale Benzol durch die Formel zu bezeichnen, welche ich »centrische« genannt habe, und durch Pfeile sowohl die vollständig symmetrische Natur als auch den starken nach innen gerichteten Druck auszudrücken.

Die beiden Grenzzustände des Benzols werden daher durch die Kekulé'sche und die centrische Formel:



und

dargestellt, wenn man dem Kekulé'schen Symbol die Bedeutung beilegt, dass in dem Benzol drei doppelte Bindungen vorkommen, welche

denen in ungesättigten Körpern der Fettreihe ähnlich sind. Die Natur des Benzolringes in irgend einem Derivate desselben entspricht einem in der Mitte liegenden Zustand. Die Kekulé'sche Formel kann daher für den gewöhnlichen Gebrauch beibehalten werden. —

Meine Aufgabe ist erfüllt. Wir haben die Ueberzeugung gewonnen, dass das Verhalten des Benzols in seinen verschiedenen Verbindungen theils der Kekulé'schen, theils der centrischen Formel entspricht. Da nun die centrische Formel mit der allerersten von Kekulé aufgestellten —

durch den Verzicht auf eine Erklärung des Verschwindens der sechs Valenzen von seiner späteren Formel verschiedenen — übereinstimmt, so sind wir nach langem Suchen doch wieder zu dem Standpunkt zurückgekehrt, den Kekulé von vornherein als den geeignetsten bezeichnet hat.

Hochgeehrter Lehrer und theurer Freund!

Wenn diese Arbeiten auch nicht zu dem Zweck unternommen sind, die Richtigkeit Ihrer Formel zu beweisen, sondern überhaupt einen tieferen Einblick in die Natur des Benzols zu gewinnen, so hat mir dieses Resultat doch eine reine und ungetrübte Freude bereitet. Es setzt mich in den Stand, am heutigen Tage vor einer auserlesenen Versammlung darzuthun, dass Ihre vor 25 Jahren ausgesprochene Lehre nicht nur eine zwar zu weiterem Schaffen anregende, aber doch vergängliche Hypothese gewesen ist, sondern dass sie auch nach einem so langen Zeitraum und einer beispiellosen Entwickelung unserer Wissenschaft noch immer der beste Ausdruck für die Thatsachen ist.

Sie haben in Ihrer Benzoltheorie zuerst dem Gedanken Ausdruck gegeben, dass die Atome des Kohlenstoffs nicht nur einfache und verzweigte Ketten, sondern auch Ringe bilden können. Die Erfahrung hat dies nicht nur bestätigt, sondern auch gezeigt, dass diese ringförmigen Gebilde in der organischen Natur die grösste Bedeutung haben. Sie hat gelehrt, dass unter der unendlichen Zahl von Combinationen gerade die einfachen, dem Benzol ähnlichen Ringe durch ihre Beständigkeit sich auszeichnen.

Wenn wir daher heute den Geburtstag der Benzoltheorie feiern, so feiern wir auch die Begründung der Lehre vom Kohlenstoffringe.

Und damit ist noch nicht die Bedeutung des heutigen Tages erschöpft. Die Aufstellung der Benzolformel war eigentlich der Abschluss der 7 Jahre früher von Ihnen aufgestellten Lehre von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs und der Atomverkettung.

Als Sie in die wissenschaftliche Arena traten, hatte man eben begonnen, sich eine genauere Vorstellung von der Atomverbindung in den einfachsten Stickstoff- und Sauerstoffderivaten zu bilden. Ueber die Natur der Kohlenwasserstoffe und der kohlenwasserstoffhaltigen Radikale herrschte aber noch völliges Dunkel.

Dieselben erschienen, wie Dumas sich ausdrückt, als Planetensysteme, zusammengehalten durch eine der Gravitation ähnliche, aber nach viel complicirteren Gesetzen wirkende Kraft.

Da griffen Sie mit starker Hand in den Entwicklungsgang der Ideen ein, und zeigten, dass die Verbindung der Atome, in Folge einer specifischen Eigenschaft derselben, nach den einfachsten Zahlen erfolgt. Sie leisteten dadurch der Wissenschaft einen ähnlichen Dienst, wie es einst Dalton gethan, als er die stöchiometrischen Verhältnisse durch die Atomtheorie erklärte. Die allgemeinen Gesetze der Mechanik reichen nicht aus, um das Wesen der Materie zu erklären; die Atome besitzen specifische Eigenschaften, deren Kenntniss der Anwendung der Mechanik vorangehen muss. Diese Kenntniss verdanken wir Ihnen; sie bildet den Inhalt der Structurchemie, sie hat durch die Benzoltheorie einen vorläufigen Abschluss erreicht.

Und wenn wir die Structurchemie mit einem Hause vergleichen dürfen, so war die Benzolformel der Schlussstein desselben. Das Gebäude war vor 25 Jahren gerichtet und erwartete, stolz und herrlich anzuschauen, die Schaaren derer, die da kommen würden, es auszubauen. Diese Schaaren — wir sind es selbst — wir lassen heute die emsigen Hände ruhen und feiern zu Ehren des kühnen Architecten

das Richtfest der Structurchemie.

Der Präsident dankt dem Redner im Namen der Versammlung für den interessanten Vortrag und fordert sodann Hrn. Prof. H. Wichelhaus auf, die dem Jubilar zu überreichende Adresse der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorzutragen.

Hr. Wichelhaus:

Sehr verehrter Herr! Hochgeschätzter Jubilar!

Fünfundzwanzig Jahre der Entwicklung einer Wissenschaft, welche noch als eine jugendliche neben den anderen dasteht, weisen heute auf eine grosse Arbeit Ihres Geistes hin.

Ausgerüstet mit der schaffenden Kraft deutscher Naturforscher, ein echter Schüler Liebig's, haben Sie sich in das dunkele Gebiet des Zusammenhanges der Atome vertieft und Anschauungen an den Tag gefördert, die überzeugende Wahrheit geworden sind. Was nie eines Menschen leibliches Auge gesehen hat, noch sehen wird, ist Ihrem forschenden Geiste in einem Bilde erschienen, dessen Züge wie etwas Wirkliches und Lebendiges zu uns sprechen.

Nicht sofort haben Alle dies anerkennen wollen. Zweifelnd haben Viele, widersprechend Einige Ihrem Bilde des Benzols gegenübergestanden; aber nun sind auch diese von der Kraft Ihrer Beweise überzeugt, und ist Gemeingut der Wissenschaft geworden, was Ihrem Blicke zuerst sich enthüllte. Dadurch ist Unzähligen die Möglichkeit und die Freudigkeit gegeben worden, zum Ausbau der chemischen Wissenschaft beizutragen; wie ein Wunderbau erscheint schon heute die Arbeit derjenigen, welche an die Ihrige anknüpften. Zugleich sind der Kunst und Betriebsamkeit chemischer Fabrikanten grosse fruchtbare Felder eröffnet worden, welche besonders unserem Vaterlande reichen Lohn gebracht haben und bringen.

Sie sind in dieser neuen Zeit Ihrem eigenartigen Wesen treu geblieben.

Frei haben Sie sich selbst beschieden, dem nur selten leuchtenden Sterne der Offenbarung zu folgen. Neidlos und ruhig haben Sie zugesehen, als Andere, welche Ihre Lehren weiter verarbeiteten, wie aus einem Füllhorne bald die gefällige Blume einer weiteren Folgerung, bald die reife Frucht einer nutzbaren Anwendung entnahmen, während Sie das eine Ziel im Auge behielten, neue Wahrheit zu erschauen.

Nur einem solchen Manne war es möglich, das »Lehrbuch der Chemie der Kohlenstoffverbindungen« zu schreiben, welches alle früheren in eine fast entschwundene Vergangenheit gerückt hat; nur ein Solcher konnte die Ruhe des Geistes behalten, dieses Werk, seiner eigenthümlichen Anlage entsprechend, weiterzuführen, als die Chemie der Benzolverbindungen in Folge Ihrer Lehre aus dem Rahmen des Ganzen hinaustreten zu wollen schien und eine besondere Bearbeitung verlangte.

Auch ist es Wenigen beschieden, einen so gewaltigen Einfluss als Lehrer auszuüben, selten sah ein Mann solche Schüler wie Sie.

Se. Majestät Allerhöchstselbst, der erlauchte Hohenzoller, der den Deutschen Kaiserthron ziert, hat Ihren Vorlesungen zugehört.

Gross ist die Zahl derjenigen, welche von Ihnen die erste Anleitung zur chemischen Forschung erhielten und jetzt schon selbst glänzende Namen tragen. Mittelbar oder unmittelbar haben Alle von Ihnen gelernt, welche seit 25 Jahren Fragen chemischer Art bearbeiteten oder nun dieser Thätigkeit sich zuwenden.

So vereinigen sich denn Viele in dem Wunsche, diesen ersten, grösseren Abschnitt nicht vorübergehen zu lassen, ohne dass der Arbeit Ihres Geistes gedacht werde.

Ein Fest des Dankes und der Freude gilt es zu feiern, bei dem vor Allen der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft sich berufen fühlt, auszusprechen:

»Dank sei dem Verdienste, gefeiert werde der Name, gesegnet bleibe das Wirken

AUGUST KEKULÉ'S.«

Der Präsident wendet sich hierauf an die Vertreter der auswärtigen Gesellschaften und ersucht zunächst Hrn. Prof. Henry E. Armstrong aus London, den Sekretär der London Chemical Society, das Wort zu nehmen und die kunstvoll ausgeführte Adresse seiner Gesellschaft zu überreichen.

Hr. Henry E. Armstrong:

Es ist mir die grosse Ehre zuertheilt worden, als Vertreter der »Chemical Society« in London, wohl der ältesten unter den chemischen Gesellschaften, Namens der englischen Chemiker Ihnen, Hr. Professor Kekulé, unsere herzlichsten Glückwünsche auszusprechen und zwar, indem ich Ihnen diese Adresse überreiche.

»*The President and Council of the Chemical Society, on behalf of British Chemists, desire to offer to Professor August Kekulé their warmest congratulations on the occasion of the Twenty-fifth Anniversary of the promulgation of his Theory of the Constitution of Aromatic Compounds.*

The influence which the felicitous conception of Benzene as a closed chain has had on the development of chemical theory, the impetus which it has imparted to the study of the intricate problems of isomerism among the derivatives of this and similar compounds, and the guidance which it has afforded in an industry of such magnitude and importance as that of the Coal Tar Colours, are universally recognised; and it is with special pleasure that the countrymen of Faraday, the discoverer of Benzene, recount these benefits while paying honour to their author.

This theory found the chemistry of even the immediate derivatives of Benzene an almost untilled field; it has transformed it into a fertile province, to which have been annexed regions the very existence of which was unknown.

May it long be permitted to you, Professor Kekulé, whose work has been so full of suggestion and inspiration, to remain witness to the benefits which continue to flow from your fruitful generalisation!

W. Russel, President.
Henry E. Armstrong, } *Secretaries.*
John M. Thomson, }
F. R. Japp, Foreign Secretary.

London, March 1890.

Der Präsident bittet hierauf Hrn. C. A. Martius, die Zuschrift von Mitgliedern der Société chimique de Paris zu verlesen.

Hr. C. A. Martius:

1er Mars 1890.

Les membres soussignés de la Société chimique de Paris n'ont pas oublié que vous avez bien voulu il y a vingt cinq ans, donner à leur Société la primeur de votre théorie des combinaisons aromatiques, et la publier dans son Bulletin.

Pleins d'admiration pour la puissance d'intuition avec laquelle vous avez trouvé du premier coup un Symbôle, auquel, malgré bien des tentatives, il a fallu toujours revenir jusqu'ici, et qui, fondé sur un petit nombre de faits, a provoqué la découverte d'un nombre incalculable d'autres, ils vous prient de vouloir bien recevoir leurs félicitations, et leurs voeux sincères, pourque vous puissiez pendant de longues années encore, prendre une part active au développement de la science, et assister à la floraison de l'arbre que vous avez planté.

Veuillez agréer, Monsieur et très honoré collégue l'expression de nos sentiments respectueux.

C. Friedel.	*Edouard Grimaux.*
Schützenberger.	*M. Hanriot.*
L. Maquenne.	*A. Combes.*
Ch. Combes.	*R. Engel.*
O. Saint Pierre.	*A. Couturier.*
G. Griner.	*L. Tissier.*
G. Salet.	*Béhal.*
Mourgues.	*Bigot.*
V. Auger.	*Ad. Fauconnier.*
Chabrié.	*E. Burcker.*
J. A. Le Bel.	*Arnaud.*

Der Präsident wendet sich hierauf an Hrn. Bischoff aus Riga, welcher als Vertreter der Russischen physico-chemischen Gesellschaft in St. Petersburg erschienen ist, und ersucht ihn, die Adresse derselben vorzutragen.

Hr. C. A. Bischoff:

Hochzuverehrender Jubilar!

Es ist mir der ehrenvolle Auftrag zu Theil geworden, Ihnen zu Ihrem heutigen Ehrentage die Glückwünsche der Fachgenossen aus dem weiten Zarenreiche zu übermitteln. Ich glaube mich meiner Aufgabe nicht besser entledigen zu können, als dadurch, dass ich Sie bitte, mir zu gestatten, Ihnen den Inhalt der Adresse der »Russischen physico-chemischen Gesellschaft an der Kaiserlichen Universität zu St. Petersburg« in der deutschen Uebersetzung mitzutheilen.

Russische Physico-Chemische Gesellschaft
an der Kaiserlichen Universität zu St. Petersburg
Hrn. Professor Dr. August Kekulé.

St. Petersburg, den $\frac{20.\ Februar}{4.\ März}$ *1890.*

Hochverehrter Jubilar!

Die Mitglieder der Russischen Physico-Chemischen Gesellschaft übersenden Ihnen die herzlichsten Glückwünsche zur Feier Ihres Jubiläums, als einem Triumphtage der Wissenschaft vom Wesen des Stoffes und der in ihm wirkenden Kräfte. Sie haben der wissenschaftlichen Welt den unsichtbaren, inneren Zusammenhang der Atome gezeigt — in einer Theorie, welche durch die Erforschung der Benzolderivate auf das glänzendste bestätigt wurde. Ihr Fest soll uns das geistige Band vor Augen führen, das die Arbeiter der Wissenschaft in der ganzen Welt innig verknüpft.

Wir Russischen Chemiker, denen die Früchte Ihrer wissenschaftlichen Arbeiten fortwährend zu Nutze kommen, ergreifen mit Freuden die Gelegenheit, unserer hohen Achtung vor Ihren genialen Leistungen Ausdruck zu geben. Zum Wohle der universalen Wissenschaft, in der Sie schon heute einen unsterblichen Namen errungen, sei Ihnen zu weiterem Wirken noch ein langes Leben beschieden.

Präsident: D. Mendelejeff.
Sekretär: N. Menschutkin.

Der Präsident fordert hierauf Hrn. Durand-Woodman aus Amerika auf, den Jubilar im Namen der Amerikanischen Chemi-

schen Gesellschaft zu begrüssen. Der Genannte war als Vertreter dieser Gesellschaft erschienen, obgleich der Präsident der letzteren folgenden Brief geschrieben hatte:

Troy New York, the 22. February 1890.

To the President of the Chemical Society of Berlin.

My dear Sir!

Your kind letter inviting us to send a representative to the Kekulé Festival on the eleventh of March is at hand. We regret exceedingly that we cannot be represented there, but desire to express our deep interest in the festival, as well as in the man who has done as much for the advancement of Chemistry.

Believe me my dear Sir to remain.

Yours most truly

H. B. Nason.

President of the »American Chemical Society«.

Der Präsident bittet nunmehr Hrn. Prof. Körner aus Mailand das Wort zu nehmen, um im Namen der Italienischen Chemiker zu dem Jubilar zu sprechen.

Hr. W. Körner:

Hochansehnliche Festversammlung!

Mein hochverehrter und geliebter Lehrer!

Wenn ich, anstatt eines würdigeren meiner Collegen, das Glück und die hohe Ehre habe, italienische Hochschulen, gelehrte Körperschaften und zahlreiche Fachgenossen an dieser Stelle bei dieser sympathischen Feier zu vertreten, so wollen Sie dies als einen Act besonderer Aufmerksamkeit ansehen, die man Ihnen, mein hochverehrter Lehrer, dadurch zu erweisen gedachte, dass man einen Ihrer älteren Schüler dazu bestimmte. Und wenn ich italienischerseits allein hier stehe, so ist darum die Betheiligung von dort nicht minder gross und allgemein. Nirgends ist Ihr Name höher gefeiert und geehrt, in keinem Lande sind Ihre bahnbrechenden Arbeiten rascher bekannt und allgemeiner anerkannt worden, als gerade in Italien. Und das kann und konnte nicht anders sein: In einem Lande, in dem viele der academischen Lehrer der Chemie einem Piria ihre Erziehung verdanken, in einem Lande, in dem ein Cannizzaro seit vielen Jahren an der Spitze des chemischen Unterrichts steht, in einem Lande endlich, in dem fast jeder Chemiker mathematische Bildung sich angeeignet, sind die Jünger unserer Wissenschaft für das Verständniss der modernen Lehren derselben ganz besonders empfänglich gemacht und vorgebildet worden.

Es gebührt mir nicht, über Ihre wissenschaftlichen Erfolge zu sprechen, aber Etwas möchte ich denn doch dem von meinen berühmten Vorrednern Gesagten hinzufügen, Etwas, was, wie mir scheint, die heutige Feier Eigenartiges darbietet: das nämlich, dass selten wohl und vielleicht noch nie eine neue Lehre oder eine wissenschaftliche Errungenschaft schon nach dem kurzen Zeitraume von kaum 25 Jahren zu einer Kundgebung so ausgesprochen internationalen Charakters Veranlassung gegeben hat.

Die vorgerückte Zeit zwingt mich, direct zur Erledigung meines Auftrages überzugehen.

Die vor 286 Jahren durch den römischen Fürsten Cesi gegründete Accademia dei Lincei, die einst Galilei die rasche Verkündigung seiner Entdeckungen ermöglichte, und die seit geraumer Zeit und nachdem sie die Academie der italienischen Nation geworden, Ihren Namen zu dem unseres berühmten Präsidenten, sowie zahlreicher anderer hervorragender Vertreter deutscher Wissenschaft in ihre Mitgliederliste eingetragen hat, lässt Ihnen eine besondere telegraphische Adresse überreichen; ebenso die Academien von Turin, Bologna, Mailand und Venedig und die mathematisch-naturwissenschaftliche Facultät zu Pisa und zahllose academische Lehrer. In der That, von den Alpen bis zum Lilybaeum sind Glückwünsche in Brief- oder Telegrammform eingetroffen, die beredtes Zeugniss ablegen von der Verehrung, die man in Italien Ihren Arbeiten zollt.

Im Namen nun der genannten Körperschaften, Institute und Fachgenossen, im Namen dann besonders noch der landwirthschaftlichen Hochschule zu Mailand, der Universitäten zu Pavia und Turin, Namens endlich der Lombardischen Academie zu Mailand, die alle speciell persönlich zu vertreten ich hierhergekommen, sowie in meinem eigenen Namen beglückwünsche ich Sie, mein hochverehrter Lehrer, zu solchen Erfolgen und drücke den Wunsch aus, dass Sie recht viele Jahre noch, zum Besten der Menschheit, sich am Fortbau der Wissenschaft betheiligen mögen!

Die aus Italien eingegangen Adressen haben folgenden Wortlaut:

Torino, 7 Marzo 1890.

Illustre Professore!

La Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali della Reale Accademia delle Scienze di Torino, che si onora di annoverarvi tra i suoi soci Corrispondenti, nella sua seduta del 23 Febbraio 1890 ha deliberato di partecipare alle meritate onoranze che vi si tributano nell' occasione in cui si celebra il 25 anniversario dell' ipotesi sulla costituzione della benzina e delle sostanze aromatiche.

Pertanto Essa mi ha incaricato di esprimervi i sensi della sua alta ammirazione per la profondità del vostro ingegno così brillantemente manifestato nelle vostre teorie che in grado eminente contribuirono al rapido progresso nello studio delle combinazioni del carbonio.

Sommamente onorato di questo incarico, Vi prego di accogliere anche i miei fervidi auguri perchè Voi possiate ancora per lungo tempo continuare in quelle ricerche scientifiche che Vi hanno procacciato la meritata fama di uno dei più illustri chimici dell' epoca nostra

Il Direttore
della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali
Dr. Alfonso Cossa, prof. di Chimica.

Venezia, 9 Marzo 1890.

R. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti all' Illustre Signor Prof. Augusto Kekulé in Berlino.

In questa solenne circostanza in cui i chimici di ogni Nazione si uniscono in un solo pensiero nel tributare ben dovute onoranze alla S. V. Illustrissima; in questo 25° anniversario del giorno, in cui, per opera Vostra sorse la teoria sulla costitutione della benzina; quella teoria che tanto influì sul progresso della chimica moderna e su quello delle stesse industrie; concedete, illustre Professore, che anche questo R. Istituto, il quale accoglie in sè il fiore degli scienziati Veneti, vi porga dai lidi dell' Adria un omaggio riverente di stima e di felicitazioni, associandosi esultante alla festa che in vostro onore viene oggi celebrata.

Con pieno ossequio e devota stima
Il membro e segretario
Giovanni Bizio.

Der Präsident Hr. A. W. v. Hofmann:

Im Anschluss an die sympathischen Grüsse, welche uns Hr. Prof. Körner aus Italien überbracht hat, soll nicht unerwähnt bleiben, dass mir noch im letzten Augenblick eine wahre Legion von Telegrammen aus Italien eingehändigt worden ist. Ich halte in meinen Händen Telegramme der Accademia dei Lincei in Rom, der Akademieen und Universitäten von Neapel, Palermo, Bologna, Milano, Padua, Pisa, Florenz, Siena, Parma. Es sei mir gestattet, wenigstens das von Brioschi im Namen der Accademia dei Lincei zu verlesen.

Es lautet:

Roma, 11 Marzo 1890.

La Reale Accademia dei Lincei prende viva parte alla festa d'oggi in onore del suo socio Augusto Kekulé riconoscendo i grandi progressi conseguiti negli ultimi 25 anni dalla chimica per opera sua e per i suoi eminenti lavori sulle sostanze aromatiche; l'Accademia dei Lincei desidera essere annoverata fra i presenti alla festa.

Presidente Brioschi.

Die übrigen, von dem Präsidenten nicht verlesenen italienischen Depeschen lauten wie folgt:

Aus Bologna:

Accademia Bologna prega rappresentarla, solennità in onore Augusto Kekulé 25 anniversario teoria composti aromatici per attestare sua ammirazione illustre chimico.

Presidente Ruffini.

Sottoscritti rappresentanti chimica antico ateneo bolognese associansi onoranze società chimica tedesca tributa Augusto Kekulé occasione venticinquesimo anniversario celebre teoria composti aromatici; voglia Vossignoria farsi interprete nostra entusiastica ammirazione festa, internazionale chimica moderna.

Cavazzi. Ciamician. Vitali.

Herr Ciamician hatte ausserdem an den Vorsitzenden noch folgende Depesche gerichtet:

Tief bedauernd, an heutiger Festsitzung nicht persönlich theilnehmen zu können, schliesse ich mich begeistert den Kundgebungen des Vorstandes der deutschen chemischen Gesellschaft an, dessen Gefühle Sie beredsamst in schwunghafter Ansprache ausdrücken werden.

Ciamician.

Aus Florenz:

Ad Augusto Kekulé mandiamo cordiali felicitazioni ed espressioni di plauso e di simpatia.

Hugo Schiff (Florenz). L. Balbiano (Messina).
G. Pellizzari (Catania). L. Pesci (Parma).
O. Silvestri (Catania).

Aus Mailand:

Reale istituto Lombardo scienze plaude commemorazione grande scoperta Kekulé.

Biffi.

I sottoscritti colleghi e cultori di chimica, partecipando al plauso del mondo scientifico, offrono il tributo della loro ammirazione all' esimio maestro, al sagace indagatore Prof. Augusto Kekulé nel 25° anniversario dell' annuncio della sua novatrice teoria sulla costitutione delle sostanze aromatiche.

Banfi. Carneluti. Corbetta. Frapolli. Gabba. Menozzi. Milanesi. Pavesi (Milano). Brugnatelli (Pavia). Cossa. Fileti. Guareschi (Torino). Bizio (Venezia).

Aus Neapel:

Soci tutti reale accademia scienze fisiche matematiche Napoli La pregano associarli manifestazioni omaggio, che componenti società chimica tedesca faranno domani 25 anniversario pubblicazione classica memoria sulla costituzione benzina al venerando professore Augusto Kekulé.

Costa Achille presidente. Oglialoro Todaro segretario.

Professori ed assistenti istituti chimica università e scuola ingegneri di Napoli pregano società chimica tedesca associarli manifestazioni riverenti omaggio, che chimici tedeschi faranno domani 25 anniversario pubblicazione classica, feconda memoria costituzione benzina all' illustre professore Augusto Kekulé.

Prof. Oglialoro Todaro. Prof. Mauro. Prof. Piutti. Dre Rebuffat. Dre Cabella. Dre Forte. Dre Amato. Dre Sardo. Dre Giustiniani.

Aus Palermo:

Il pensiero di tutti i chimici è oggi rivolto a Berlino dove si onora lo scenziato eminente, che venticinque anni or sono con ardita e feconda ipotesi schiudeva nuovo ed immenso campo alla chimica organica; prego Lei di volere presentare al Kekulé anche l'omaggio del laboratorio di Palermo.

Paternò.

Aus Parma:

Ricorrendo venticinquesimo anniversario teoria benzolo del grande Augusto Kekulé prego gentilezza Vostra Signoria offerire all' illustre maestro le più, vive felicitazioni, i più cordiali rispettosi saluti di chi fu gia suo allievo.

Prof. Dario Giobertini.

Aus Pisa:

Rettore R. Università Pisa prega V. S. comunicare società chimica Berlino, questa facoltà scienze fisiche matematiche naturali prende unanime, vivissima parte onoranze Prof. Kekulé.

Rettore Dini.

Die Directoren der chemischen Laboratorien der Universität Pisa schliessen sich dem Ausdrucke hochschätzender Verehrung jener Gesellschaft für den berühmten Kekulé an, den Urheber der grundlegenden Hypothese, welcher die moderne organische Chemie ihre hervorragendsten Fortschritte verdankt.

Barbaglia. Sestini. Tassinari.

Aus Rom:

Il nostro pensiero, innanzi al quale si schierano progressi della chimica dovuti ai concetti di Augusto Kekulé, ci trasporta alla simpatica festa che si fa oggi costì in onore di lui preghiamo annoverarci tra gli aderenti.

Cannizzaro. Piccini. Nasini. Marino. Gucci. Grassi. Andreocci. Villavecchia.

Aus Siena:

Felicitazioni ed omaggio altissima ammirazione celebre Kekulé.

Campani.

Come insegnante come appartenente società chimica tedesca sento bisogno associarmio noranze, che oggi mondo chimico tributa illustre Kekulé.

Gianetti.

Studenti chimica farmaceutica Università Siena mandano saluto riverente illustre Kekulé.

Der Präsident A. W. v. Hofmann:

Sämmtliche Telegramme bekunden die höchste Bewunderung für den Helden des Abends, aber gleichzeitig weht uns aus denselben das in Italien mehr und mehr zum Bewusstsein gelangende Gefühl der Verbrüderung mit Deutschland entgegen, welches uns in den Worten unseres Freundes Körner so wohlthuend angemuthet hat.

Nicht minder zahlreich sind die Telegramme und Glückwunschschreiben, welche dem Jubilar aus Russland, der Schweiz, Belgien, Oesterreich und Deutschland zugegangen sind, und welche, da sie bei der Feier nicht zur Verlesung kommen konnten, hier ihre Stelle finden mögen.

Russische Chemiker und Naturforscher sandten folgende Telegramme:

Aus Odessa:

Dem hochverehrten Jubilar sendet Gratulation die neurussische Naturforscher-Gesellschaft zu Odessa, wünschend, der hochgeschätzte Gelehrte möge der Wissenschaft noch lange Jahre erhalten bleiben.

Aus Moskau:

Das chemische Universitätslaboratorium in Moscau beehrt sich den berühmten Forscher zu begrüssen, welcher den ersten theoretischen Grundstein zum stolzen Bau der jetzigen Kohlenstoffchemie gelegt hat.

Markownikoff.

Aus der Schweiz war ausser einem Glückwunschschreiben von Hrn. C. Gräbe aus Genf noch folgende Depesche aus Zürich eingetroffen:

Dem hochgefeierten Jubilar senden die herzlichsten Glückwünsche zu seinem Ehrentage die Mitglieder der chemischen Gesellschaft in Zürich.

Abeljanz.	*Barbieri.*	*Barbezat.*	*Bertschinger.*
Constam.	*Egger.*	*Feist.*	*Frankfurt.*
Ganoff.	*Gerilowsky.*	*Goldschmidt.*	*Goldsobel.*
Grete.	*Hagenbach.*	*Hantzsch.*	*Haeuptli.*
Heumann.	*Hubacher.*	*Isler.*	*Koch.*
Likiernik.	*Lunge.*	*Lyon.*	*Marchlowski.*
Meyer.	*Naef.*	*Napieralski.*	*Obregia.*
Paganini.	*Olakowsky.*	*Rey.*	*Roeder.*
Rordorf.	*Sachs*	*Schaer.*	*Scholl.*
Schubert.	*Schulze*	*Singer.*	*Steiger.*
Stende.	*Stoecker.*	*Syngros*	*Treadwell.*
Tupalski.	*Weber.*	*Werner.*	*Zaloziecki.*

Aus Belgien hatte Hr. Prof. Dr. Wilde in Brüssel ein Glückwunschschreiben übersandt.

Hr. Karl Zulkowski in Prag, zur Zeit Präsident der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie, theilt in einem Briefe an Hrn. C. A. Martius mit, dass kein dortiges Mitglied der Gesellschaft der Feier beiwohnen könne und bat denselben, als Mitglied der Gesellschaft, letztere bei dem Feste zu vertreten.

Telegraphisch hatten ihre Glückwünsche die HH. Barth und Lieben in Wien, Alexander Bauer ebendaselbst, Than in Pest, Gintl in Prag, Skraup und Schrötter in Graz übersandt.

Von der »chemischen Abtheilung der technischen Hochschule zu Dresden« war folgendes Schreiben eingetroffen:

Dresden, den 11. März 1890.

Die chemische Abtheilung der Technischen Hochschule zu Dresden

sendet dem genialen Schöpfer der Valenztheorie, welche als Basis der chemischen Forschung seit Decennien für Wissen-

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

schaft und chemische Industrie so erfolgreich gewesen ist, ihre wärmsten Glückwünsche zu dem heutigen Ehrentage.

Möge es

August Kekulé

vergönnt sein, noch lange Jahre unter den lebenden Chemikern zu wirken, welche ihn für alle Zeiten zu den ersten Zierden deutscher Wissenschaft zählen werden.

Dr. R. Schmitt. Dr. Walther Hempel. Dr. R. Möhlau.

Der Präsident der Industriegesellschaft in Mülhausen i./E., Hr. August Dollfus, sprach in einem Schreiben an den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft sein Bedauern aus, dass zu der Festlichkeit kein Mitglied seines Vereines als Vertreter kommen könne und bat, dem Jubilar die aufrichtigsten Glückwünsche zu übermitteln.

Der naturhistorisch-medicinische Verein in Heidelberg, sowie der physikalische Verein und die chemische Gesellschaft in Frankfurt a. M. hatten durch anwesende Vertreter Glückwunschschreiben dem Bureau der Gesellschaft überreicht.

Auf telegraphischem Wege waren von dem Vorstand der Göttinger chemischen Gesellschaft, der chemischen Gesellschaft zu Würzburg (durch Hrn. Medicus) und dem Vorstand des Chemiker-Vereins zu Carlsruhe Glückwünsche übersandt worden.

Die Direction der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld und die HH. Wilhelm Kalle und Reinhold Hoffmann in Biebrich übersandten ebenfalls ihre Gratulation durch Depeschen und sprachen gleichzeitig das Bedauern aus, dem Fest nicht beiwohnen zu können. Ebenso war von E. Schulze in Waldhof bei Mannheim ein telegraphischer Glückwunsch eingetroffen.

Glückwunschschreiben waren von A. Hilger in Erlangen, Fleitmann in Iserlohn und Schuchardt in Görlitz eingetroffen.

Von Hermann Kopp aus Heidelberg war folgende Depesche eingegangen:

In aufrichtiger Theilnahme an der heutigen Feier spreche ich, einer der am längsten Befreundeten, Ihnen meinen herzlichsten Glückwunsch aus. In treuer Gesinnung

Hermann Kopp.

Pettenkofer telegraphirte aus München:

Von allen Ringen der Neuzeit hat der Benzolring die schönste Entwicklung und den grössten Nutzen für Wissenschaft und Praxis gehabt. Hoch lebe sein Gründer Kekulé!

M. v. Pettenkofer.

Clemens Winkler sandte aus Freiberg i./S. ein verehrungsvolles Glückauf.

Aus dem chemischen Institut zu Bonn war folgende Depesche eingegangen:

Ihrem verehrten Lehrer senden zur heutigen Jubiläumsfeier die herzlichsten Glückwünsche

Bendix. Weyer. Kerp. Schmitz. Huf. Beavis. Scharfenberg Geldermann. Gerlings. Biernaux. Schwickerath. Posth. Winkler. Matz.

Ferner hatten Hr. Siegfried Stein und seine beiden Söhne in Bonn ebenfalls telegraphisch ihre Glückwünsche übersandt.

Einige dieser Depeschen liefen erst während des Festmahls, auf dessen Stimmung einzelne in Form und Inhalt berechnet sind, ein. Wir erwähnen die folgenden:

Von Frankfurt a./M.:

Tussis retinet me, tu sis glorificatus aromaticorum interpres augustus post multa secula Kekulé ille!

Alnovillicus.

Aus Petersburg:

Ein donnernd Hoch meinem alten Freunde Kekulé, der viel grauer geworden als seine stets junge Theorie.

Beilstein.

Folgende humorvolle poetische Depesche sandten die Königsberger Freunde Ritthausen und Lossen:

Grau, theurer Freund, ist alle Theorie!
An Deiner Weisheit wird dies Wort zu schanden;
Dem Reise gleicht sie, welches wachsthummächtig
Viel Sprossen treibt, dem Baum, der farbenprächtig
Den Blüthenwipfel zeigt den fernen Landen.
Wir grüssen Dich und Dein Genie.

Der Präsident, Herr A. W. v. Hofmann, ersucht sodann Herrn Dr. C. Glaser, Director der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./R., seine Ansprache im Namen der Deutschen Anilinfarbenfabriken zu halten.

Hr. Dr. C. Glaser:

Hochgeehrte Festversammlung!

An dem heutigen Ehrentage für August Kekulé darf auch die Deutsche chemische Industrie nicht fehlen; insbesondere gilt dies für die Deutschen Theerfarbenfabriken, in deren Auftrage ich dem gefeierten Meister unserer Wissenschaft unsere Huldigung und unsere Glückwünsche überbringe.

Diesem ehrenvollen Auftrage unterziehe ich mich mit um so freudigerer Hingabe, als mich seit lange besondere Bande verehrungsvoller Freundschaft an den Gefeierten fesseln; es sind über 25 Jahre, dass ich als begeisterter Schüler an seiner Seite stand und mir das seltene Glück zu Theil ward, die allmähliche Entstehung und Ausbildung der epochemachenden Hypothese mitzuerleben, die heute die Veranlassung unserer Ovationen ist.

Die Industrie der künstlichen Farbstoffe aus dem Benzol und seinen Verwandten, welche sämmtlich dem Steinkohlentheer entstammen, ist eine Errungenschaft der letzten drei Dezennien; mit Stolz dürfen wir sagen, dass auf diesem Gebiete die Deutsche Industrie ganz unbestritten die erste Stelle einnimmt. In raschem Siegeslaufe haben sich unsere Fabrikate den Weltmarkt erobert; wir sind heute nicht mehr, wie früher, für den Krapp und die Farbhölzer dem Auslande tributpflichtig.

Wem verdanken wir nun diese überraschenden und grossartigen Erfolge der heimischen Farbenfabrikation, warum konnte sich gerade im Deutschen Reiche diese Industrie zu so grosser Blüthe entfalten? In erster Linie, weil in Deutschland die Bildungsstätten für den chemischen Unterricht so hoch entwickelt waren, weil dieselben durch so hervorragende Lehrer geleitet wurden; am heutigen Tage nenne ich unter ihnen, vor Allen,

AUGUST KEKULÉ.

In dankbarer Erkenntniss dieser Ursache ihrer Prosperität haben die Deutschen Theerfarbenfabrikanten durch den hochberühmten Künstler, der heute Abend in unserer Mitte weilen wird, das Porträt des von uns Gefeierten herstellen lassen. Dasselbe wird nachher beim Festmahle zu Ihrer Ansicht sein, um späterhin hier in Berlin an geeigneter, würdiger Stelle bleibende Aufstellung zu erhalten.

Mögen durch diese grossartige Schöpfung Heinrich von Angeli's auch späteren Geschlechtern die verehrten Züge des grossen Meisters der Chemie überliefert werden, möge das prächtige Bild Zeugniss ablegen von der Verehrung und Dankbarkeit Deutscher Industrieller für den genialen Forscher und erfolgreichen Lehrer

AUGUST KEKULÉ.

Der Präsident bittet nunmehr den Jubilar, das Wort zu nehmen.

Hr. August Kekulé:

Ich bin mit Ehrenbezeugungen so überhäuft, dass mir zum Dank nicht nur die Worte, dass mir die Gedanken fehlen. Wo soll ich anfangen? Wie soll ich enden? Noch niemals, seitdem Wissenschaft betrieben wird, ist ein Lebender in solcher Weise von seinen Fachgenossen gefeiert worden. Noch niemals hat man für eine wissenschaftliche Arbeit nach nur 25 Jahren ein Jubiläum veranstaltet.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat es für geeignet gehalten, eine meiner geringen Leistungen in dieser ausserordentlichen Weise zu feiern. Ihrem Beispiel und offenbar ihrer Aufforderung sind zahlreiche gelehrte Gesellschaften des In- und Auslandes gefolgt; zahllose einzelne Fachgenossen haben sich angeschlossen.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat mir überdies eine prachtvoll ausgestattete Adresse überreicht. Ein flüchtiger Blick, und mehr als ein flüchtiger Blick ist mir bisher nicht vergönnt gewesen, hat mir schon gezeigt, dass ein wahres Kunstwerk vorliegt. Der Inhalt, den mein verehrter Freund Wichelhaus, welchen ich mit Stolz zu meinen Schülern rechne, uns mitgetheilt hat, überschüttet mich mit überschwänglichem Lob.

Fremde Gesellschaften haben eigene Vertreter hierhergesandt. Im Namen der Chemical Society in London hat mein berühmter Freund Armstrong, der erste Sekretär der Gesellschaft, eine Ansprache gehalten und mir eine kunstvoll ausgestattete Adresse überreicht. Von dem Inhalt eines von zahlreichen Mitgliedern der Société chimique in Paris unterzeichneten Schreibens hat mein verehrter Freund Martius uns Kenntniss gegeben. Mein lieber Freund und langjähriger Mitarbeiter, Professor Körner aus Mailand, der mit an der Wiege der Benzoltheorie gestanden hat, ist als Vertreter zahlreicher Italienischer Körperschaften hier erschienen und hat deren Glückwünsche theils in Form von Adressen, theils als Depeschen angekündigt. Eine Adresse der Russischen Physico-Chemischen Gesellschaft in Petersburg ist von Hrn. Professor Bischoff aus Riga verlesen und hier niedergelegt worden.

Selbst das ferne Amerika hat einen Vertreter gesandt, um mir seine Glückwünsche zu überbringen.

Ich bin im Augenblick ausser Stande, allen Rednern nach Gebühr zu danken und auf Alles, was zu meinem Lobe gesagt worden ist, zu erwidern. Für mich ist Eines sicher, man hat meine geringen Verdienste weit über Gebühr gelobt. In allen Reden und in allen Adressen höre ich denselben Ton, den Ton derselben Uebertreibung.

Ich wende mich nochmals an Sie, hochverehrter Freund Hofmann, den Begründer und Vorsitzenden der Deutschen Chemischen Gesellschaft; ich wende mich an den Vorstand der Gesellschaft.

Sie haben, ohne zureichenden Grund, eine aussergewöhnliche und aussergewöhnlich grossartige Feier veranstaltet und haben dieser Feier den Stempel meines Namens aufgedrückt. So bin ich, sehr gegen meine Neigung, genöthigt, von meiner eigenen Person zu reden und die Frage zu erwägen, ob meine geringen Verdienste eine derartige Huldigung und ob sie überhaupt eine Huldigung verdient haben.

Sie feiern das Jubiläum der Benzoltheorie. Ich muss zunächst sagen, für mich selbst war diese Benzoltheorie nur eine Konsequenz, und zwar eine leidlich naheliegende Konsequenz der Ansichten, die ich mir über den chemischen Werth der Elementaratome und über die Art der Bindung der Atome gebildet hatte, also der Ansichten, die wir jetzt als Valenz- und Structurtheorie zu bezeichnen gewohnt sind. Was hätte ich mit den disponibel bleibenden Verwandtschaften anfangen sollen?

Ich habe mit besonderem Vergnügen gehört, dass Ihr Festredner, mein verehrter Freund Baeyer, in seiner geistreichen und beredten Weise, denselben Gedanken zum Ausdruck gebracht hat. Er hat uns gesagt, die Benzoltheorie sei der Schlussstein des Gebäudes und wir feierten heute das Richtfest der Structurchemie. Derselben Ansicht hat, zu meiner grossen Genugthuung, auch der berühmte Italiener Cannizzaro Ausdruck gegeben, indem er in der für mich so schmeichelhaften Rede[1]), durch welche er die Accademia dei Lincei veranlasste, am heutigen Tage ein Glückwunschtelegramm hierherzuschicken, die Benzoltheorie als Krönung des Werks bezeichnete.

Aber wo ist das besondere Verdienst?

Meine Herren Fachgenossen! Wir alle stehen auf den Schultern unserer Vorgänger; ist es da auffallend, dass wir eine weitere Aussicht haben als sie? Wenn wir auf den von unseren Vorgängern gebahnten Wegen, oder wenigstens auf den von ihnen betretenen Pfaden mühelos zu den Punkten gelangen, welche Jene, mit Ueberwindung zahlreicher Schwierigkeiten, als die äussersten erreicht haben: ist es da ein besonderes Verdienst, wenn wir noch die Kraft besitzen, weiter wie sie in das Gebiet des Unbekannten vorzudringen?

---

[1]) Aus dieser in der Sitzung der Accademia dei Lincei vom 2. März 1890 gehaltenen Rede mögen hier folgende Worte citirt sein:

»*E le parole colle quali il Berzelius ed il Thomson narrarono come la notizia dell'ipotesi di Dalton colpì immediatamente di nuova luce il loro spirito, e diede loro il bandolo della matassa che non giungevano a districare col solo paziente lavoro sperimentale, possono bene ripetersi per scolpire l'effetto che la pubblicazione della teoria di Kekulé ebbe nel 1865, su tutti i chimici che lavoravano nel vasto campo delle così dette sostanze aromatiche, tra i quali era allora anche io coi miei lavori sull'alcool benzoico ed omologhi.*

G. S.

Jeder der Fachgenossen hat zu diesen Fortschritten beigetragen; Jeder in seiner Weise. Sie können gewiss meinen Fachgenossen von vor 25 Jahren keinen Vorwurf daraus machen, dass nicht sie es waren, die die Benzoltheorie erdacht und veröffentlicht haben: aber andererseits wäre es zu weit gegangen, wenn Sie es mir als besonderes Verdienst anrechnen wollten, dass gerade ich sie erdachte.

Gewisse Ideen liegen zu gewissen Zeiten in der Luft; wenn der Eine sie nicht ausspricht, thut es kurz nachher ein Anderer.

Man hat gesagt: die Benzoltheorie sei wie ein Meteor am Himmel erschienen, sie sei absolut neu und unvermittelt gekommen. Meine Herren! So denkt der menschliche Geist nicht. Etwas absolut Neues ist noch niemals gedacht worden, sicher nicht in der Chemie. Wer, wie ich, von Jugend auf die Geschichte der Entwickelung seiner Wissenschaft mit Liebhaberei studirt, und dann später, wie es dem Alter ziemt, sich in neue gründlichere Studien der Klassiker vertieft hat, der kann versichern, keine Wissenschaft hat sich so stetig entwickelt wie die Chemie.

Während der Entwickelung, die ich zum Theil ja noch miterlebt habe, sah das zeitweise freilich anders aus. Vor jetzt 50 Jahren hatte sich der Strom in zwei Arme getheilt; der eine floss, meist auf französischem Boden, durch üppige, blumenreiche Gefilde, und die ihm Folgenden, Laurent und Dumas an der Spitze, konnten auf der ganzen Fahrt fast mühelos die reichste Ernte einheimsen. Der andere schlug die Richtung ein, die ein seit lange bewährter, von dem grossen Schweden Berzelius aufgepflanzter Wegweiser andeutete. Er führte vielfach durch zertrümmertes Gestein und kam erst später wieder in fruchtbares Land. Schliesslich, als beide Zweige sich schon wesentlich genähert hatten, trennte sie ein Gestrüpp von Missverständnissen; die noch immer getrennt Einherfahrenden sahen sich nicht und verstanden ihre Sprache nicht. Da erscholl plötzlich lautes Hurrah in der Heerschaar der Typiker. Die Anderen waren auch angekommen; Frankland an der Spitze. Man sah jetzt, dass man, wenn auch auf verschiedenen Wegen, demselben Ziele zugestrebt hatte. Man tauschte seine Erfahrungen aus; jede Partei zog Vortheil aus den Errungenschaften der anderen, und mit vereinten Kräften fuhr man auf dem wieder einheitlichen Strom durch die fruchtbarsten Gefilde weiter. Nur Einzelne hielten sich schmollend zur Seite; sie meinten, sie allein hätten den richtigen Weg eingeschlagen, sie allein befänden sich im richtigen Fahrwasser; aber sie folgten dem Strome.

Unsere jetzigen Ansichten stehen nicht, wie man öfter behauptet hat, auf den Trümmern früherer Theorien. Keine der früheren Theorien ist durch spätere Geschlechter als vollständig irrig erkannt worden; alle konnten, gewisser unschöner Schnörkel entkleidet, in den späteren Bau aufgenommen werden und bilden mit ihm ein harmonisches Ganzes.

Da ist wohl zeitweise ein Samenkorn liegen geblieben, ohne zu keimen, aber Alles, was wuchs, entsprosste dem früher ausgestreuten Samen. Auch meine Ansichten sind aus denen der Vorgänger erwachsen und lehnen sich an sie an. Von absoluter Neuheit kann keine Rede sein.

Man hat gesagt, die Benzoltheorie sei, gewappnet wie Pallas Athene, dem Haupt eines chemischen Zeus entsprungen. Das mag vielleicht so ausgesehen haben, aber selbst wenn es so aussah, so war es nicht so. Ich bin in der Lage, Ihnen in dieser Hinsicht einige Aufklärung geben zu können.

Meine Vorstellungen über den chemischen Werth und die Art der Bindung der Atome, also das, was wir jetzt als Structurtheorie bezeichnen, waren schon während meines Aufenthaltes in London entstanden. Als junger Privatdocent in Heidelberg brachte ich diese Ansichten zu Papier und theilte die Arbeit zweien meiner näheren Freunde mit. Beide schüttelten bedenklich den Kopf. Ich dachte, eines von beiden ist noch nicht reif, entweder meine Theorie oder die Zeit und legte das Manuscript ruhig in die Schieblade: Nonumque prematur in annum. Ueber ein Jahr nachher gab eine Abhandlung von **Limpricht** den äusseren Anstoss zur Veröffentlichung; natürlich in veränderter Form. Die Arbeit hat durch diese Aenderung nicht eigentlich gewonnen; der polemische Theil wäre zweckmässig nicht gedruckt worden; nach meiner Ansicht war die ursprüngliche Form besser.

Aehnlich ging es mit der Benzoltheorie. Sie lag nahezu ein Jahr geschrieben in meinen Papieren, bis die schöne Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe von **Fittig** und **Tollens** mich zur Veröffentlichung veranlasste.

Lassen wir immer die Früchte hängen, bis sie reif sind. Unreifes Obst bringt selbst dem Züchter wenig Gewinn; es schädigt die Gesundheit derer, die es geniessen; es gefährdet namentlich die Jugend, die Reif und Unreif noch nicht zu unterscheiden vermag.

Man hat von Genie gesprochen und die Benzoltheorie als genial bezeichnet. Ich habe mich oft gefragt: was ist eigentlich genial, was ist ein Genie?

Man sagt, das Genie erkenne die Wahrheit ohne den Beweis zu kennen. Ich zweifle nicht daran, dass schon in den ältesten Zeiten in dieser Weise gedacht worden ist. »Würde Pythagoras eine Hekatombe geopfert haben, wenn er seinen berühmten Satz nicht gekannt hätte, als er den Beweis fand«?

Man sagt auch: das Genie denke in Sprüngen. Meine Herren, der wachende Geist denkt nicht in Sprüngen. Das ist ihm nicht gegeben.

Vielleicht ist es für Sie von Interesse, wenn ich, durch höchst indiscrete Mittheilungen aus meinem geistigen Leben, Ihnen darlege, wie ich zu einzelnen meiner Gedanken gekommen bin.

Während meines Aufenthaltes in London wohnte ich längere Zeit in Clapham road in der Nähe des Common. Die Abende aber verbrachte ich vielfach bei meinem Freund Hugo Müller in Islington, dem entgegengesetzten Ende der Riesenstadt. Wir sprachen da von mancherlei, am meisten aber von unserer lieben Chemie. An einem schönen Sommertage fuhr ich wieder einmal mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Strassen der sonst so belebten Weltstadt; »outside«, auf dem Dach des Omnibus, wie immer. Ich versank in Träumereien. Da gaukelten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen, jene kleine Wesen, aber es war mir nie gelungen, die Art ihrer Bewegung zu erlauschen. Heute sah ich, wie vielfach zwei kleinere sich zu Pärchen zusammenfügten; wie grössere zwei kleine umfassten, noch grössere drei und selbst vier der kleinen festhielten, und wie sich Alles in wirbelndem Reigen drehte. Ich sah, wie grössere eine Reihe bildeten und nur an den Enden der Kette noch kleinere mitschleppten. Ich sah, was Altmeister Kopp, mein hochverehrter Lehrer und Freund, in seiner »Molecularwelt« uns in so reizender Weise schildert; aber ich sah es lange vor ihm. Der Ruf des Conducteurs: »Clapham road« erweckte mich aus meinen Träumereien, aber ich verbrachte einen Theil der Nacht, um wenigstens Skizzen jener Traumgebilde zu Papier zu bringen. So entstand die Structurtheorie.

Aehnlich ging es mit der Benzoltheorie. Während meines Aufenthaltes in Gent in Belgien bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstrasse. Mein Arbeitszimmer aber lag nach einer engen Seitengasse und hatte während des Tages kein Licht. Für den Chemiker, der die Tagesstunden im Laboratorium verbringt, war dies kein Nachtheil. Da sass ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt grössere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; Alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfasste den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht um die Consequenzen der Hypothese auszuarbeiten.

Lernen wir träumen, meine Herren, dann finden wir vielleicht die Wahrheit:

»Und wer nicht denkt,
Dem wird sie geschenkt,
Er hat sie ohne Sorgen« —

aber hüten wir uns, unsere Träume zu veröffentlichen, ehe sie durch den wachenden Verstand geprüft worden sind.

»Unzählige Keime des geistigen Lebens erfüllen den Weltraum, aber nur in einzelnen, seltenen Geistern finden sie den Boden zu ihrer Entwicklung; in ihnen wird die Idee, von der Niemand weiss, von wo sie stammt, in der schaffenden That lebendig.«

Ich habe Ihnen vorhin gesagt: zu gewissen Zeiten liegen gewisse Ideen in der Luft. Wir hören jetzt von Liebig, dass es die Keime von Ideen sind, die, ähnlich den Bacillenkeimen, die Atmosphäre erfüllen. Warum fanden nun die vor 25 Jahren umherschwirrenden Keime der Structur- und Benzol-Idee gerade in meinem Kopf den für ihre Entwicklung geeigneten Nährboden? Ich muss Sie wieder mit Mittheilungen aus meinem Leben belästigen.

Auf dem Gymnasium meiner Vaterstadt hatte ich mich namentlich in Mathematik und in der Kunst des Zeichnens hervorgethan. Mein Vater, mit berühmten Architecten enge befreundet, bestimmte mich für das Studium der Architectur. Ueber die Lebensrichtung der Söhne entscheiden ja meistens die Eltern. Ich bezog also die Universität als studiosus architecturae und betrieb, unter Ritgen's Leitung, mit anerkennenswerthem Fleiss Descriptivgeometrie, Perspective, Schattenlehre, Steinschnitt und andere schöne Dinge. Aber Liebig's Vorlesungen verführten mich zur Chemie und ich beschloss umzusatteln. Da meine Verwandten mir Bedenkzeit auferlegten, verbrachte ich ein Semester auf dem Polytechnikum in Darmstadt. So ist auch die Legende entstanden, ich sei Realschüler, was ich übrigens in keiner Weise für entehrend halten würde. Erst jetzt durfte ich, unter Will's und Liebig's Leitung, mich mit meiner lieben Chemie beschäftigen.

Schon meine Lehrjahre führten mich nach Paris. Hier konnte ich eben noch den Vorlesungen des berühmten Dumas beiwohnen, ich glaube, es waren die letzten. Ich verkehrte viel mit Wurtz, mit dem mich später die Bande wahrer Freundschaft verknüpften. Ich machte durch Zufall die Bekanntschaft und erwarb mir die Freundschaft von Gerhardt, der in jener Zeit gerade die wasserfreien Säuren entdeckte und das schon fertig vorliegende Manuscript seines berühmten Lehrbuchs zum Druck vorbereitete. Ein anderthalbjähriger Aufenthalt auf einem einsamen Schloss in der Schweiz gab

mir reichlich Musse, das, was ich durch Einblick in jenes noch nicht veröffentlichte Manuscript gelernt hatte, selbstetändig zu verarbeiten.

Meine Wanderjahre führten mich weiter nach London. Hatte ich in Paris Gelegenheit gehabt, die noch nicht veröffentlichten Ansichten Gerhardt's kennen zu lernen, so war mir jetzt das Glück beschieden, in regem Freundesverkehr mit Williamson mich mit der Denkweise dieses philosophischen Geistes vertraut zu machen.

Ursprünglich Schüler von Liebig, war ich zum Schüler von Dumas, Gerhardt und Williamson geworden; ich gehörte keiner Schule mehr an.

Dieser Umstand und die Richtung, welche die früheren architectonischen Studien meinem Geiste gegeben, ein unwiderstehliches Bedürfniss nach Anschaulichkeit: sie sind offenbar die Ursache davon, dass jene vor 25 Jahren in der Luft umherschwirrenden chemischen Ideenkeime gerade in meinem Kopf den für sie geeigneten Boden fanden. Der Mensch ist eben ein Ausdruck der Verhältnisse, in denen er gross geworden; ein besonderes Verdienst erwächst ihm daraus nicht.

Darf ich für jüngere Fachgenossen eine Lehre anknüpfen? Machen Sie sich frei vom Geist der Schule, dann werden Sie fähig sein, Eigenes zu leisten. Bedenken Sie dabei, dass es Mephisto war, der dem Schüler den Rath gab:

Am besten ist's auch hier,
Wenn Ihr nur Einen hört
Und auf des Meisters Worte schwört.

Nur ein Verdienst glaube ich selbst mir zusprechen zu können. Ich habe getreulich den Rath befolgt, den Altmeister Liebig dem jungen Anfänger gab. »Wenn Sie Chemiker werden wollen, so sagte mir Liebig, als ich in seinem Laboratorium arbeitete, so müssen Sie sich Ihre Gesundheit ruiniren; wer sich nicht durch Studiren die Gesundheit ruinirt, bringt es heutzutage in der Chemie zu nichts.« Das war vor 40 Jahren; ob es wohl heute noch gilt? Diesem Rath bin ich getreulich nachgekommen. Während vieler Jahre waren mir 4 und selbst 3 Stunden Schlaf genug. Eine bei den Büchern durchwachte Nacht wurde nicht gerechnet, nur wenn zwei oder drei aufeinander folgten, glaubte ich mir ein Verdienst erworben zu haben. Damals hatte ich mir einen Schatz von Kenntnissen erworben, der meine Freunde zu der Ansicht veranlasste: ich sei zuverlässiger als der Jahresbericht.

Die schönen Tage sind längst vorüber. Von den verschiedenen Fähigkeiten des Geistes erlischt die Phantasie am ersten; ihr folgt bald, aber glücklicherweise langsam, das Gedächtniss; am längsten erhält sich die Kritik; aber auch sie befähigt zu werthvollen Leistungen, vorausgesetzt, dass sie auf der breiten Basis solider, durch gründlichen Fleiss erworbener Kenntnisse beruht. Soll ich auch hier eine Nutz-

anwendung machen? Ich könnte den jüngeren Fachgenossen nur rathen, in der Jugend fleissig zu sein.

Mit Schnellzügen macht man keine Forschungsreisen und durch das Studium selbst der besten Lehrbücher wird man nicht zum Entdecker. Wer sich damit begnügt, auf wohlangelegten Promenadewegen einen viel besuchten Aussichtspunkt zu besteigen, der kann wohl im seitlichen Gebüsch noch ein vergessenes Blümlein pflücken und, wenn er sich mit Kryptogamen, mit Moosen und Flechten begnügt, sogar eine gefüllte Botanisirtrommel nach Hause bringen; etwas wesentlich Neues wird er nicht finden. Wer sich zum Forscher ausbilden will, muss die Originalwerke der Reisenden studiren; so gründlich, dass er nicht nur zwischen den Zeilen zu lesen, sondern die selbst da nicht zum Ausdruck gebrachten Gedanken zu errathen vermag. Er muss den Pfaden der Pfadfinder folgen; auf jede Fusspur, auf jeden geknickten Zweig, auf jedes gefallene Blatt muss er achten. Dann wird es ihm ein Leichtes sein, an dem äussersten der früher erreichten Punkte die Stelle zu erspähen, wo der weiter fortschreitende Fuss festen Boden zu finden vermag.

Wenn ich alles überblicke, so finde ich keinen Grund, der Sie hätte veranlassen können, eine Feier, wie die heutige, zu veranstalten.

Und doch haben Sie diese Feier veranstaltet. Ich glaube Ihnen sagen zu können, warum Sie es gethan haben.

Das strebsame Völkchen der Chemiker, stolz auf seine Vergangenheit und voll Hoffnung für die Zukunft, hat, in unserem jubiläumsüchtigen Jahrhundert, das Bedürfniss gefühlt, auch seinerseits ein Jubiläum zu feiern; in unserer raschlebigen Zeit durfte die Periode natürlich nicht länger als 25 Jahre sein, und länger als 25 Jahre halten sich auch die meisten Theorien nicht. Nun ist es, zu meinem Bedauern, unbestreitbar: so wie die Substitutions- und Typentheorie dem vorigen Vierteljahrhundert den Stempel aufgedrückt hat, so ist für das zuletzt verflossene, neben der Structurtheorie, ihr Schlussstein, die Benzoltheorie, die am meisten charakteristische Signatur gewesen. Es ist ja auch in anderen Gebieten der Chemie viel Wichtiges geleistet worden; auch andere Zweige sind mächtig gewachsen, noch andere, denen offenbar die Zukunft gehören wird, sind neu entstanden; in der Masse aber war die Parole: aromatisch.

Für die Theorie der aromatischen Verbindungen aber, also für die Benzoltheorie, werde ich allgemein und ohne Widerspruch verantwortlich gemacht; ich habe auch selbst dagegen nie Einsprache erhoben, werde also die Verantwortlichkeit auch weiter übernehmen und alle Consequenzen tragen müssen, selbst wenn sie mir lästig sind.

Obgleich also meine geringen Verdienste nach meiner Ueberzeugung eine Huldigung, wie diejenige, welche Sie mir heute bereitet

haben, in keiner Weise verdienen, spreche ich doch dem Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft für die wohlwollende Beurtheilung meiner geringen Leistungen und für die persönlich wohlthuende Sympathie, welche er durch Veranstaltung dieser Feier mir hat bezeugen wollen, meinen tiefgefühltesten Dank aus, und ich danke von Herzen allen meinen zahlreichen Freunden von Nah und Fern für das Wohlwollen, welches sie durch Betheiligung an dieser, wenn auch unberechtigten Feier an den Tag gelegt haben.

Es erübrigt mir noch, dass ich mich an Sie wende, verehrter Freund Glaser, der Sie so lange mein treuer Mitarbeiter gewesen sind, und der Sie heute im Namen deutscher Anilinfarbenfabrikanten geredet haben. Ihre Mittheilung war ganz eigner Art, bedarf also auch der besonderen Beantwortung.

Dass mich Ihre heutige Mittheilung nicht überrascht hat, werden Sie natürlich finden. Ein Portrait lässt sich nicht heimlich herstellen. Auch der Anblick des Gemäldes, der uns für nachher bevorsteht, wird für mich keine Ueberraschung sein, da das Kunstwerk unter meinen Augen entstanden ist. Meine Ueberraschung geht auf eine frühere Zeit zurück. Auf der Höhe des Rigi erreichte mich während der Herbstferien Ihr Brief, der mir Ihre und Ihrer Freunde Absicht mittheilte. Zwei Tage nachher erschien Freund Caro, um dem schriftlich ausgesprochenen Wunsch mündlich mehr Nachdruck zu geben. Damals war ich allerdings überrascht. Ich war bis dahin der Meinung gewesen, nach Ansicht der Herren Fabrikanten, unter denen ich viele werthe Freunde und frühere Schüler zähle, habe nur die Biene ein Verdienst, die den Honig einheimst, nicht aber die Blume, die den Honig führenden Nektar erzeugt. Sie thue es, so dachte ich, aus innerem Trieb, um sich und ihren Freunden ein Vergnügen zu bereiten. Die Erkenntniss, dass ich mich mit dieser Ansicht geirrt hatte, sie ist es, was mir am meisten Vergnügen bereitet.

Dass manche meiner Arbeiten, und dass auch die Benzoltheorie für die Technik der Theerfarben von Nutzen gewesen sind, kann ich nicht in Abrede stellen; aber ich kann Sie versichern, ich habe niemals für die Technik gearbeitet, immer nur für die Wissenschaft. Ich habe immer für die Technik das grösste Interesse gehabt, aber ich habe von ihr niemals Interessen bezogen. Gerade deshalb bin ich doppelt erfreut darüber und doppelt dankbar dafür, dass die Vertreter der Technik meine geringen Verdienste um die Technik anerkennen wollen.

Die Art, wie sie diese Anerkennung zum Ausdruck zu bringen beabsichtigen, könnte freilich vielleicht bekrittelt werden. Sie beabsichtigen, das Gemälde der Nationalgalerie anzubieten, aber die Nationalgalerie ist doch nicht eigentlich ein Pantheon, eine Walhalla

oder eine Ruhmeshalle, sie ist eine Sammlung von Kunstwerken moderner Meister. Dass das Gemälde, welches mich darstellt, dort eine Stelle verdient und eben nur dort die seiner würdige Stelle finden kann, ist mir unzweifelhaft. Aber es will mir scheinen, als solle ich unter dem Namen Angeli dort eingeschmuggelt werden. Ich tröste mich mit dem Gedanken, dass die Monumente, die wir auf öffentlichen Plätzen errichten, von den Reisenden aufgesucht und von Baedeker besternt werden, nicht wegen der Personen, die sie darstellen, sondern wegen ihres Kunstwerthes. Das hindert nicht, dass sie die Namen und die Züge der Dargestellten der Nachwelt überliefern. Sie haben dem Lebenden ein Monument setzen wollen und haben mit Recht ein lebendiges Gemälde dem kalten Marmorbild vorgezogen. — Ich danke Ihnen herzlichst für diese Absicht und für die meine Verdienste so weit übersteigende Anerkennung, die Sie in dieser Weise zum Ausdruck haben bringen wollen, und ich bitte Sie daher, meinen tiefgefühltesten Dank entgegenzunehmen und diesen Dank auch allen denjenigen, in deren Namen Sie geredet haben, zu übermitteln.

Der Präsident bringt auf den Jubilar ein dreifaches Hoch aus, in welches die Versammelten stürmisch einstimmen; hierauf schliesst er die Festsitzung.

Das Festmahl.

Die Sitzung im Rathhause hatte bis 7½ Uhr gedauert; die am Festmahl Theilnehmenden beeilten sich daher, von derselben sofort nach den prächtigen, in der Potsdamerstrasse gelegenen Räumen der »Gesellschaft der Freunde« zu gelangen, welche für den Abend zur Verfügung gestellt waren.

Der neue von Gold leuchtende Saal vereinigte an acht reich dekorirten Tafeln eine heitere, auserlesene Gesellschaft von mehr als 200 Personen; den werthvollsten und schönsten Schmuck verlieh dem Raume das bereits in der Festsitzung erwähnte, neueste Meisterwerk Angeli's, das Bild des Jubilars.

Den ersten Trinkspruch brachte J. Wislicenus in begeisterter und begeisternder Rede auf den Kaiser aus. A. W. v. Hofmann toastete auf den Jubilar. Er hob hervor, dass bei Betrachtung der Lebensarbeit Kekulé's die enge Verbrüderung zwischen den Bestrebungen der reinen Wissenschaft und den Aufgaben der Industrie und Technik in schlagender Weise vor Augen geführt wird. Liebig ist niemals hinter einem Pfluge hergegangen, und doch hat er die Landwirthschaft mehr als Generationen von Ackerbauern gefördert. Aehn-

liches lässt sich von Kekulé sagen. August Kekulé wälzte in seiner bescheidenen Antwort dieses Verdienst von sich besonders auf A. W. v. Hofmann selbst ab; letzterer hätte durch experimentelle Forschungen die Grundlage für seine Benzoltheorie geliefert und der Farbenindustrie durch die Arbeiten über das Anilin und die Anilinfarbstoffe zu ihrer raschen Entwicklung verholfen. H. Landolt brachte ein Hoch auf die anwesenden Vertreter der Staatsbehörden, namentlich Se. Excellenz den Minister v. Gossler aus, welcher durch einsichtsvolle Unterstützung der chemischen Institute wesentlich zur Förderung der Chemie in Deutschland und somit zur Hebung des Nationalwohlstandes viel beigetragen habe. Minister v. Gossler sprach in der Beantwortung dieses Toastes die wohl begründete Hoffnung aus, dass der preussische Staat stets Kunst und Wissenschaft, auch ohne Rücksicht auf materielle Erfolge, unterstützen werde. Er könne mit Befriedigung constatiren, nicht allein dass auf dem Gebiete der Chemie Wissenschaft und Technik sich gegenseitig ergänzend zusammenwirken, sondern auch, dass die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft ihre gegenseitigen Verdienste neidlos anerkennen und schloss mit einem Hoch auf die Deutsche Chemische Gesellschaft. H. Wichelhaus toastete auf die Vertreter der auswärtigen Gesellschaften, worauf H. E. Armstrong antwortete und das Festkomité feierte. J. F. Holtz sprach der Stadt Berlin für die Ueberlassung der Festräume des Rathhauses den Dank der Gesellschaft aus. Stadtrath Marggraff betonte in seiner Antwort, dass Berlin der chemischen Industrie viel zu verdanken habe. Victor Meyer toastete auf den Festredner v. Baeyer, welch' letzterer mit einem Hoch auf v. Hofmann und Kekulé dankte. Den letzten Toast brachte O. N. Witt auf den anwesenden Maler H. v. Angeli aus, dessen neuestes Meisterwerk auf das Festmahl herabschaue. Schliesslich las F. Tiemann die eingegangenen Depeschen vor, welche die Festversammlung begrüssten und den Jubilar beglückwünschten.

Das durch treffliche Musik und drei für diesen Zweck gedichtete Lieder verschönte Festmahl verlief in der heitersten Weise. Diese Stunden werden allen Theilnehmern in treuem Gedächtniss bleiben; sie bildeten einen harmonischen Abschluss für die an alten Erinnerungen und neuen Anregungen reiche Kekulé-Feier.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Mai 1890, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 12. Mai 1890.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Demjanoff, Nikolaus, Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau;
Vogtherr, Hans, Heidelberg;
Hammerich, Hugo, Berlin;
Wülfing, A., Elberfeld;
Piutti, Prof. Dr. Arnoldo,
Rebufatt, Dr. Orazio, Vice-Direttore, } Napoli;
Heermann, Paul,
Levy, A.,
Berkefeld, W.,
Reinhardt, K.,
Schedler, Alfred,
Wahrendorf, Adolf,
Lochholz, Karl, } Freiburg i. B.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Reese, C., Marienstr. 6, Berlin (durch M. Schöpff und A. Hafner);
Chapmann, Frl. Mary, 84 Charles Str., Boston, Mass., U. S. A. (durch A. M. Comey und C. L. Jackson);
Mar, F. W., New Haven, Conn. (durch R. Rigge und Ferd. Tiemann);

Rupp, William, 97 Water Str., New York (durch C. Chandler und E. Gudeman);

Rosell, Dr. Y., Tentelew'sche Fabrik, St. Petersburg (durch A. Hantzsch und H. Goldschmidt);

Nenwirth, A., Camner, Julian, École de Chimie, Genève (durch C. Graebe und S. Levy);

Cutter, W. P., B. S., Prof. of Chemistry, Utah Agric. College, Lochan, Cache Co., Utah (durch J. A. Miller und Ferd. Tiemann);

Caro, N., org. Lab. d. techn. Hochschule, Charlottenburg
Landau, S., Oranienburgerstrasse 9/10 II,
Michaelis, L., Magdeburgerstrasse 31 pt.,
Strohbach, G., Schiffbauerdamm 16 r.,
} Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Bergmann, Dr. Emil, Luisenstr. 14, Berlin (durch W. Will und F. Mylius).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

649. Curtman, Chas. O. Uses, tests for purity and preparation of Chemical Reagents employed in qualitative, quantitative, volumetric, docimastic, microscopic and petrographic analysis, with a supplement on the use of Spectroscope. St. Louis, Mo. 1890.

650. Roscoe, H. E. Die Spectralanalyse in einer Reihe von sechs Vorlesungen. Mit wissenschaftlichen Nachträgen. 3. Auflage, neu bearb. vom Verf. und Arthur Schuster. Braunschweig 1890.

Der Vorsitzende:
A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

189. Th. Zincke: Untersuchungen über Azoderivate des Phenyl-β-Naphtylamins II.

[Aus dem chem. Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Benzolazophenyl-β-naphtylamin

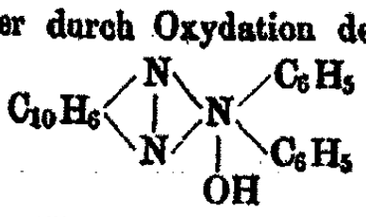
$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}NC_6H_5 & (\alpha)\\ NHC_6H_5 & (\beta)\end{cases}$$

giebt, wie ich in Gemeinschaft mit Lawson [1]) gefunden habe, bei der Oxydation mit Chromsäure in glatt verlaufender Reaction das chromsaure Salz einer gut charakterisirten Ammoniumbase, welcher die Formel: $C_{22}H_{16}N_3OH$ zukommt.

Die Reaction, für welche zur Zeit wohl kaum ein Analogiefall angeführt werden kann, verläuft also nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Azoverbindung}}{C_{22}H_{17}N_3} + O = \underset{\text{Base}}{C_{22}H_{16}N_3OH}$$

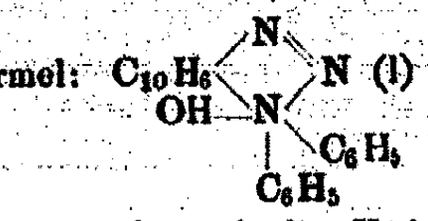
Was die Constitution dieser Ammoniumbase angeht, so haben Lawson und ich die Vermuthung ausgesprochen, dieselbe sei eine Azammoniumverbindung, gehöre also zu der Reihe von Ammoniumbasen, welche wir aus den Azimiden durch Einwirkung von Jodalkyl darstellen konnten.

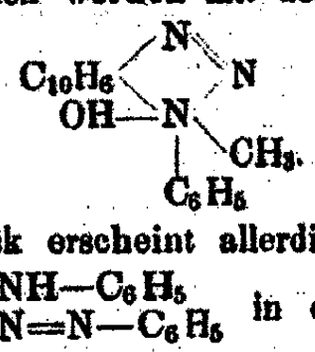
Entsprechend den damaligen Kenntnissen über die Azimide, in welchen mit Griess die Gruppe angenommen wurde, gaben wir der durch Oxydation der Azoverbindung erhaltenen Base die Formel:  .

Nach den Untersuchungen von Campbell und mir [2]) muss aber in den Azimiden die Gruppe angenommen werden, wonach

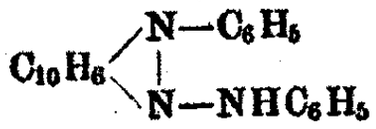
[1]) Diese Berichte XX, 1172.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 255, 339. Vergl. auch Nölting und Abt, diese Berichte XX, 2999.

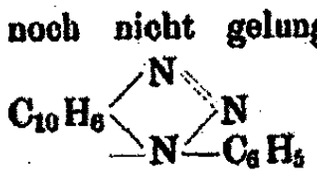
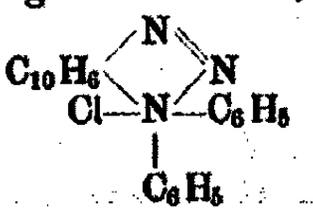
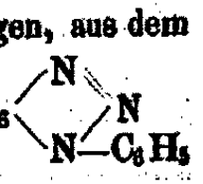
jene Base durch die Formel:  (I) auszudrücken sein würde, sie kann verglichen werden mit der Verbindung:

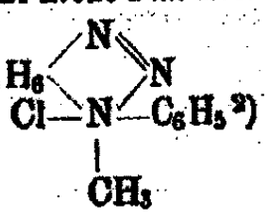


Auf den ersten Blick erscheint allerdings der Uebergang einer Azoverbindung: $C_{10}H_6<^{NH-C_6H_5}_{N=N-C_6H_5}$ in eine Ammoniumbase von der gegebenen Formel wenig wahrscheinlich, da derselbe nur unter Wanderung einer Phenylgruppe zu Stande kommen kann, was auch der Fall ist, wenn die Azoverbindung als Hydrazimidoverbindung:

 in Reaction tritt[1]).

Ich würde auch wohl kaum auf den Gedanken gekommen sein, das Oxydationsproduct als eine Azammoniumverbindung anzusprechen, wenn ich mich nicht gleichzeitig mit diesen letzteren beschäftigt hätte und eine gewisse Aehnlichkeit derselben mit den ersteren nicht unverkennbar gewesen wäre; dieselbe prägt sich namentlich in dem intensiv bitteren Geschmack der Salze und der leichten Zersetzlichkeit der freien Base aus.

Eine directe Verknüpfung der Base mit einem Azimid ist aber noch nicht gelungen, ich habe vergebens versucht, das Azimid  in das Chlorid  überzuführen, um dasselbe mit dem Chlorid der durch Oxydation erhaltenen Base vergleichen zu können und ebensowenig ist es mir gelungen, aus dem letzteren C_6H_5Cl abzuspalten und so das Azimid  zu erhalten.

Auch ein anderer sehr nahe liegender Versuch hat nicht zum Ziel geführt, nämlich das Azammoniumchlorid  [2])

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3132; XIX, 1425; XX, 1169.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 255, 345.

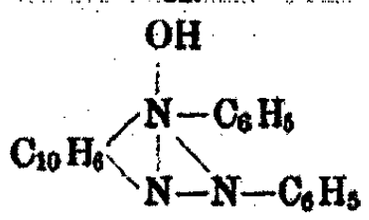
durch Oxydation der Azoverbindung $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH\,CH_3 \\ N{=}N{-}C_6H_5 \end{matrix}$ darzustellen.

Ebensowenig Erfolg hatte der Versuch, als an Stelle der Methylverbindung die Aethylverbindung angewendet wurde; die Darstellung der Azoderivate aus dem Methyl- resp. Aethylnaphtylamin gelingt leicht, aber die Oxydation derselben mit Chromsäure hat bis jetzt keine Ammoniumbase ergeben.

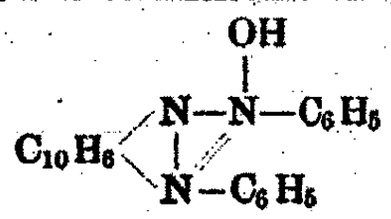
Unter diesen Umständen darf man die oben gegebene Formel nicht ohne Weiteres für die Ammoniumverbindung aus dem Azoderivat annehmen, es müssen noch andere Formeln mit in Betracht gezogen und auf ihre Zulässigkeit experimentell geprüft werden.

In erster Linie dürften wohl die beiden folgenden in Erwägung zu ziehen sein.

II.

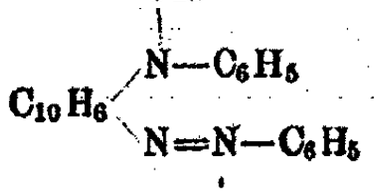


III.

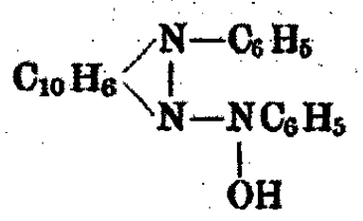


Derartig zusammengesetzte Körper lassen sich in einfacher Weise aus der Azoverbindung herleiten; der erstere würde entstehen, wenn dieselbe der Formel: $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH\,C_6H_5 \\ N{=}N\,C_6H_5 \end{matrix}$ entspricht, der zweite, wenn sie als Hydrazimidoverbindung $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N{-}C_6H_5 \\ N{-}NH\,C_6H_5 \end{matrix}$ in Reaction tritt[1]).

Durch die Einwirkung der Chromsäure würde zunächst NH in N.OH übergeführt werden und dann eine Umlagerung der Verbindungen



und



eintreten.

Dass das Oxydationsproduct durch eine von diesen Formeln auszudrücken sei, ist kaum denkbar; so construirte Verbindungen, wenn sie beständig sein sollten, können nicht das Verhalten von Ammoniumbasen zeigen. Ein solches Verhalten ist aber, worauf schon hingewiesen wurde, in ausgesprochener Weise vorhanden. Allerdings weichen auch die der Formel II und III entsprechenden Verbindungen in ihrer Structur erheblich von den gewöhnlichen

[1]) Der Vollständigkeit wegen discutire ich auch diese Formel.

Ammoniumverbindungen ab, bedeutend mehr wie die durch I ausgedrückten, aber sie enthalten doch fünfwerthigen Stickstoff, und in der Formel II ist derselbe mit zwei Kohlenwasserstoffresten verbunden.

Die nahen Beziehungen, welche die zuletzt gegebenen Formeln (II und III) zwischen der Azoverbindung und dem Oxydationsproduct erkennen lassen, sind nun thatsächlich noch vorhanden: die Base kann ohne Schwierigkeit in das Azoderivat zurückverwandelt werden, entweder durch Erhitzen der wässerigen Lösung der freien Base oder durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Salze derselben.

Im ersteren Falle entsteht neben der Azoverbindung eine basische Verbindung, welche der Formel $C_{22}H_{15}N_3O$ entspricht, so dass die eintretende Reaction durch die Gleichung:

$$2\,C_{22}H_{16}N_3OH = C_{22}H_{17}N_3 + C_{22}H_{15}N_3O + H_2O$$

Azoverbindung Neue Base

ausgedrückt werden kann.

Die neue Base ist jedenfalls keine Ammoniumbase; bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie ein chromsaures Salz, welches mit Alkohol und Salzsäure reducirt ein Chlorid von intensiv bitterem Geschmack giebt. Dasselbe gleicht dem salzsauren Salz der ursprünglichen Ammoniumbase, dürfte aber doch wohl sicher verschieden sein.

Bei der obigen Reaction findet wahrscheinlich einerseits Abspaltung von Sauerstoff statt, wodurch die Base direct in die Azoverbindung zurückverwandelt werden kann, andererseits tritt Oxydation derselben durch den frei werdenden Sauerstoff ein.

Sehr leicht ist die Reduction der Base durchführbar; es genügt ein Erwärmen des salzsauren Salzes in wässriger Lösung mit etwas Zinkstaub oder ein Stehenlassen mit Natriumamalgam, um die Azoverbindung abzuscheiden

$$C_{22}H_{16}N_3OH + H_2 = C_{22}H_{17}N_3 + H_2O.$$

Es findet also hier das Eigenthümliche statt, dass eine stark gefärbte Verbindung durch Oxydation in eine farblose übergeht und diese farblose durch Reduction wieder in die gefärbte [1]).

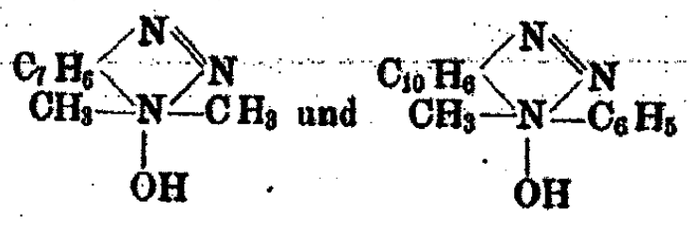
Bei energischer Reduction und wenn das Azoderivat in Lösung bleibt, wie bei Anwendung von Eisessig, geht die Reaction weiter, man erhält dann die Spaltungsproducte desselben:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NHC_6H_5\\N=NC_6H_5\end{cases} \text{ giebt } C_{10}H_6\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} \text{ und } C_6H_5NH_2.$$

[1]) Durch übermangansaures Kali lässt sich die Base weiter oxydiren; Stickstoff tritt hierbei nicht aus, man erhält zunächst eine Verbindung von sauren Eigenschaften, welche aber schon in alkalischer Lösung sich ändert und in einen indifferenten Körper übergeht. Die Natur dieses letzteren habe ich noch nicht feststellen können.

Es kann nicht geleugnet werden, dass diese Beobachtungen sehr zu Gunsten der Formeln II und III sprechen, die eine Rückverwandlung in den Azokörper leichter verstehen lassen, als die Formel I, welche eine Verschiebung der Phenylgruppe fordert. Warum aber die in II und III angenommene Bindung der Stickstoffatome nicht bestehen bleibt, wenn an Stelle von Hydroxyl Wasserstoff tritt, ist nicht recht einzusehen.

Jene Beobachtungen zeigen nun auch, in welcher Weise sich die Frage wird lösen lassen, ob das Oxydationsproduct und die Azammoniumbasen derselben Reihe von Verbindungen angehören. In diesem Fall werden sich die letzteren in ähnlicher Weise zersetzen oder reduciren lassen: aus den Azammoniumverbindungen:



und

wird man zu den Azoverbindungen:

$$C_7H_6{<}\begin{matrix}N=NCH_3\\NHCH_3\end{matrix} \text{ und } C_{10}H_6{<}\begin{matrix}N=NC_6H_5\\NHCH_3\end{matrix}$$

gelangen müssen.

Einige Versuche sind in dieser Richtung bereits angestellt worden, haben aber noch kein sicheres Resultat ergeben; in rein wässeriger Lösung zeigt Zinkstaub keine Wirkung, bei Zusatz von etwas Säure tritt dagegen Rothfärbung ein. Gelingt es auf diese Weise zu Azoverbindungen oder zu deren Spaltungsproducten zu gelangen, so ist jedenfalls der Zusammenhang des Oxydationsproductes mit den Azoammoniumverbindungen nachgewiesen, dieselben müssen gleichartig construirt sein, aber wie, das ist dann von Neuem unsicher geworden.

Die bei den Azimiden gemachten Erfahrungen nöthigen vorläufig zur Annahme der oben gegebenen Formel (I), die Beobachtungen bei dem Oxydationsproduct sprechen mehr für die Formel II (weniger wahrscheinlich für III). Weitere Versuche werden also anzustellen sein, um das Problem zu lösen.

Einige Anhaltspunkte habe ich in dieser Beziehung schon dadurch gewonnen, dass ich verschiedene Azoderivate des Phenyl-β-Naphtylamins habe oxydiren lassen und die aus isomeren Azoverbindungen:

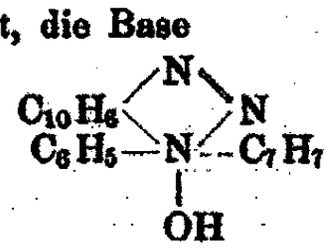
$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}N=NR\\NHR'\end{matrix} \text{ und } C_{10}H_6{<}\begin{matrix}N=NR'\\NHR\end{matrix}$$

erhaltenen Oxydationsproducte genau verglichen habe.

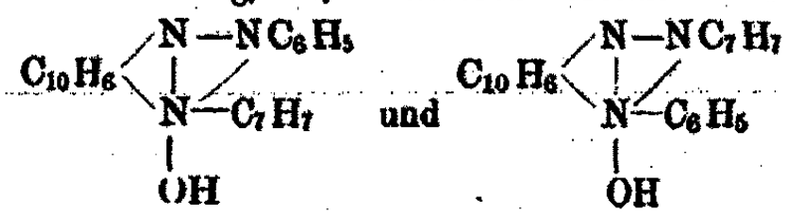
Die Wichtigkeit dieser Versuche für die angeregte Frage liegt auf der Hand; entsprechen die entstehenden Basen der Formel I, so müssen beispielsweise die beiden folgenden Azoverbindungen:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=NC_6H_5\\NHC_7H_7\end{cases} \quad \text{und} \quad C_{10}H_6\begin{cases}N=NC_7H_7\\NHC_6H_5\end{cases}$$

ein und dasselbe Product, die Base



liefern; kommt ihnen dagegen die Formel II (der Einfachheit wegen lasse ich Formel III weg) zu, so müssen verschiedene Producte:



entstehen.

Die betreffenden Versuche sind von Hrn. P. Matthes ausgeführt worden und ausführlich in der nächsten Abhandlung mitgetheilt; dargestellt und untersucht sind die folgenden Azoderivate des Phenyl-β-Naphtylamins [1]):

$C_{10}H_6\begin{cases}N=NC_6H_5\ (1)\\NHC_7H_7\ (2)\end{cases}$ $C_{10}H_6\begin{cases}N=NC_7H_7\ (1)\\NHC_6H_5\ (2)\end{cases}$

$C_{10}H_6\begin{cases}N=NC_6H_5\ (1)\\NH\beta C_{10}H_7\ (2)\end{cases}$ $C_{10}H_6\begin{cases}N=N\beta C_{10}H_7\ (1)\\NHC_6H_5\ (2)\end{cases}$

$C_{10}H_6\begin{cases}N=NC_6H_5\ (1)\\NH\alpha C_{10}H_7\ (2)\end{cases}$ $C_{10}H_6\begin{cases}N=N\alpha C_{10}H_7\ (1)\\NHC_6H_5\ (2)\end{cases}$

Es hat sich nun herausgestellt, dass aus den isomeren Azoverbindungen bei der Oxydation verschiedene Basen entstehen, was mit Hülfe der salpetersauren und pikrinsauren Salze constatirt werden konnte.

Die sichersten Resultate haben die Tolylderivate ergeben, weniger gute die Naphtylverbindungen; das Benzolazoderivat des β-Dinaphtylamins gab überhaupt keine Base, sondern sofort das Azin (vergl. die folgende Abhandlung).

Das Resultat spricht also dagegen, dass hier Verbindungen von der Formel I vorliegen und dafür, dass Formel II (oder auch III) in Betracht gezogen werden darf, es steht im Einklang mit dem Ergebniss, welches bei der Reduction der Base aus dem Benzolazoderivat erhalten worden ist. Auch bei den jetzt dargestellten Basen wären Reductions-

---

[1]) Die Ziffern bezeichnen in bekannter Weise die Stellung der Substituenten, die Buchstaben charakterisiren die Naphtylgruppe.

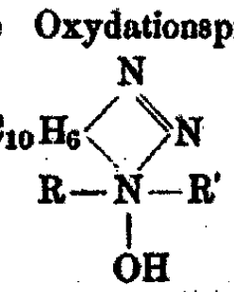
versuche, um zu sehen, ob die ursprünglichen Verbindungen zurückgebildet werden, am Platz gewesen, leider war aber die Ausbeute an reiner Verbindung eine recht schlechte und die Reinigung eine schwierige; so leicht sich das Oxydationsproduct aus der Benzolazoverbindung in reinem Zustande darstellen läßt, so schwierig ist es bei den oben angeführten Azoverbindungen.

Ein Abschluss ist durch die obigen Versuche noch nicht erreicht; die Reduction der Azammoniumverbindungen ist jetzt um so wichtiger geworden; werden auch hier Azoverbindungen erhalten, was mir nicht unwahrscheinlich erscheint, so wird man die Formel, welche ich für dieselben vor Kurzem entwickelt und begründet habe, schwerlich beibehalten können, man wird dann kaum umhin können, die Azammoniumverbindungen durch die Formel II (oder III) zu interpretiren, so schwierig auch manche Beobachtungen bei den Azimiden mit dieser Formel in Einklang zu bringen sind.

Ein Gesichtspunkt, welcher die erhaltenen Resultate in einem anderen Lichte zeigt, kann allerdings noch geltend gemacht werden; bei der jetzigen Richtung der chemischen Forschung liegt derselbe sehr nahe und darf nicht unbeachtet bleiben.

Wenn oben gesagt wurde, dass Azoverbindungen,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=NR'\\NHR\end{cases} \quad \text{und} \quad C_{10}H_6\begin{cases}N=NR\\NHR'\end{cases},$$

identische Oxydationsproducte liefern müssten, sobald letztere der Formel  entsprächen, so gilt dieses nur, wenn bei der-

artigen Verbindungen keine geometrischen Isomerien vorkommen.

Sobald die Möglichkeit der letzteren zugegeben wird, kann man die erhaltenen Resultate anders erklären und hat sich dann nur noch mit der leichten Rückbildung der Azoverbindungen auseinanderzusetzen.

Die Azammoniumformel lässt nun thatsächlich geometrische Isomerie zu, und wenn es gelänge, die Richtigkeit dieser Formel für die Oxydationsproducte nachzuweisen, so hätte man damit auch das Vorhandensein von geometrischer Isomerie bei allerdings complicirten Verbindungen mit einem fünfwerthigen Stickstoffatom bewiesen. Dieser Beweis steht aber noch aus und wird sich wahrscheinlich nicht so leicht führen lassen.

Eine genaue Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der isomeren Verbindungen wird ebenfalls am Platze sein und soll demnächst ausgeführt werden. Auch die physiologischen Eigenschaften

scheinen Interesse zu verdienen und sind bei der Base aus Benzolazophenyl-β-naphtylamin bereits untersucht worden. Es bedarf aber jetzt eines Vergleiches mit den Azammoniumverbindungen.

Experimenteller Theil.

I. Zersetzung der Base aus dem Benzolazo-β-naphtylphenylamin [1]).

Wird eine wässerige Lösung der Base, wie man sie durch Digeriren der Lösung des Chlorids $C_{10}H_6N_3(C_6H_5)_2Cl$ mit Silberoxyd erhält, auf dem Wasserbade erwärmt so trübt sich die Flüssigkeit röthlich und setzt allmählich ein harziges rothes Product ab, während gleichzeitig der bittere Geschmack der Lösung abnimmt. Zieht man das ausgeschiedene Harz mit Alkohol aus, so geht eine Base in Lösung, während Benzolazo-β-naphtylphenylamin zurückbleibt und leicht weiter gereinigt werden kann.

Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn man das Chlorid der Base mit Kalilauge erwärmt und wurde diese Methode der Einfachheit wegen gewählt. 5 g des Chlorids $C_{10}H_6N_3(C_6H_5)_2Cl$ wurden in 20 g Wasser gelöst, 5 g festes Kalihydrat hinzugefügt und nun auf dem Wasserbade erwärmt. Die Zersetzung tritt bald ein, doch ist es zweckmässig, einige Zeit zu erwärmen, um sicher zu sein, dass dieselbe vollständig ist. Man lässt dann erkalten, giesst von dem erstarrten rothen Harz ab und zieht dieses nach dem Waschen und Zerkleinern mit Alkohol aus. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser findet Ausscheidung der basischen Verbindung statt, welche abfiltrirt und aus Benzol umkrystallisirt wird.

Man erhält gelbliche bei 215—217° schmelzende Nadeln, deren Analyse die folgenden Resultate ergab:

I. 0.1151 g lieferten 0.3265 g Kohlensäure und 0.0483 g Wasser.
II. 0.1700 g lieferten 0.4845 g Kohlensäure und 0.0700 g Wasser.
III. 0.1520 g lieferten 16.5 ccm Stickstoff bei 18° und 755 mm Druck.

	I.	II.	III.	
C	77.36	77.72	—	pCt.
H	4.66	4.58	—	»
N	—	—	12.45	»

Diese Zahlen stimmen leidlich [2]) für die Formel: $C_{22}H_{11}N_3O$, welche verlangt:

$$C = 78.33,\ H = 4.45,\ N = 12.46.$$

---

[1]) Diese Berichte XX, 1172.

[2]) Der Kohlenstoffgehalt ist zu niedrig gefunden, was wohl in der schweren Verbrennbarkeit der Substanz liegt.

Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig und heissem Benzol leicht löslich, in verdünntem Zustand zeigen ihre Lösungen, besonders die alkoholische und die Benzollösung sehr starke grünliche Fluorescenz; mit Mineralsäuren bildet sie Salze.

Das salzsaure Salz, $C_{22}H_{15}N_3O$, HCl bildet feine gelbliche Nadeln; man erhält es durch Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung.

0.2533 g bei 110° getrocknet lieferten 0.0957 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{22}H_{15}N_3OHCl$	Gefunden
HCl 9.77	9.61 pCt.

Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt das salzsaure Salz keinen Niederschlag.

Chromsäure oxydirt die Base in essigsaurer Lösung sehr leicht, man erhält ein chromsaures Salz, welches durch Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt werden kann. Dasselbe sieht dem ursprünglichen Salz: $C_{22}H_{16}N_3Cl$ sehr ähnlich, schmeckt wie dieses intensiv bitter und giebt ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Platindoppelsalz; dasselbe bildet ein hellgelbes krystallinisches Pulver.

0.1337 g Platindoppelsalz lieferten 0.0236 g Platin = 17.13 pCt. Platin.

Demnach könnte bei der Oxydation eine Base: $C_{22}H_{14}N_3O.HO$ entstanden sein; das Platindoppelsalz derselben: $(C_{22}H_{14}N_3O.Cl)_2PtCl_4$ enthält 17.43 pCt. Platin.

Dieses Oxydationsproduct sowie die Verbindung $C_{22}H_{15}N_3O$ sollen noch eingehender untersucht werden.

Was das neben der Base $C_{22}H_{15}N_3O$ entstehende, in Alkohol schwerlösliche Product angeht, so giebt sich dasselbe leicht als Benzolazo-β-naphtylphenylamin, $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}N=NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$ zu erkennen; durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, schmilzt es bei 140—141° und zeigt die vollkommenste Uebereinstimmung mit der genannten Verbindung.

II. Reduction der Base aus Benzolazo-β-naphtylphenylamin.

Die Reduction der Base zu der ursprünglichen Azoverbindung vollzieht sich mit überraschender Leichtigkeit; bringt man in die wässrige Lösung des salzsauren Salzes etwas Zinkstaub oder Natriumamalgam, so beginnt sofort Ausscheidung der Azoverbindung, welche unter den gegebenen Verhältnissen nicht weiter verändert wird. Um die Reduction zu Ende zu führen, genügt bei Anwendung von Natriumamalgam ein längeres Stehenlassen in der Kälte, bei Anwendung von Zinkstaub ist es nöthig, einige Zeit gelinde zu erwärmen.

Die abgeschiedene rothe Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, sie zeigt alle Eigenschaften der ursprünglichen Azoverbindung.

Lässt man die Reduction des salzsauren Salzes in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Zinkstaub vor sich gehen, so findet zunächst Bildung der Azoverbindung statt, die Flüssigkeit färbt sich intensiv rothbraun; bei weiterer Einwirkung tritt Entfärbung ein, die Flüssigkeit enthält zuletzt neben Anilin die Amidoverbindung des Phenyl-β-naphtylamins, $C_{10}H_6 \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$.

Verdünnt man mit Wasser und setzt concentrirte Salzsäure hinzu, so scheidet sich das salzsaure Salz derselben in langen farblosen Nadeln ab; die freie Base gewinnt man aus letzteren durch Zersetzen mit Ammoniak. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie breite Nadeln und Blättchen, welche bei 139 — 140° schmelzen, also vollständig mit der durch Reduction aus dem Benzolazo-β-naphtylphenylamin erhaltenen Verbindung identisch sind [1]).

III. Wirkung der Base auf den thierischen Organismus.

Auf meine Bitte hat Hr. Professor Binz in Bonn durch eine Reihe von Versuchen mit dem salzsauren Salz die Wirkung der Base auf verschiedene Thiere festzustellen versucht; es hat sich dabei ergeben, dass die Verbindung ziemlich giftige Eigenschaften besitzt.

Hr. Professor Binz hat über seine Versuche das Folgende mitgetheilt:

1. Eine mittelgrosse Temporaria bekam 0.0015 g in wässriger Lösung unter der Haut. Bald nachher zeigte sie nichts Krankhaftes, wurde aber am folgenden Tage todt gefunden.

2. Mittelgrosse Temporaria bekam 0.003 g unter die Haut. Ist nach 6 Min. reactionslos und verträgt die Rückenlage, aus der sie sich jedoch später von selbst wieder aufrichtet. Nach 6 Stunden todt gefunden.

3. Mittelgrosse Temporaria bekam 0.01 g unter die Haut. Nach 5 Min. erträgt sie die Rückenlage, athmet noch. Reagirt auf Reize, kann sich aber nicht aufrichten. Das Herz schlägt unversehrt. Nach 15 Min. ganz erschlafft, aber noch reagirend auf sensible Reize. Verendet später.

4. Kaninchen von 850 g bekommt 0.1 g unter die Haut. Ist bald ganz betäubt und schlaff und in 10 Min. todt.

5. Kaninchen von 750 g bekommt 0.0065 g direct ins Blut. Ist nach 3 Min. stumpf, dann gelähmt, hat stark verminderte Reflexe, langsame aber ruhige Athmung. Eine Stunde nachher vollständige

---

[1]) Diese Berichte XX, 1170.

Lähmung (Seitenlage), kurze Krämpfe und bald danach ruhiges Verenden. Die Section ergiebt nichts. Das Herz unversehrt reizbar.

6. Bastardpinscher von 4700 g bekommt 0.045 g in dem nicht leeren Magen. Ist 15 Min. später träge in seinen Bewegungen, zeigt aber sonst nichts.

Alles in allem scheint man schliessen zu dürfen, dass die Base zuerst und hauptsächlich auf das Grosshirn wirkt und zwar rein lähmend.

---

190. Paul Matthes: Ueber Azoderivate secundärer β-Naphtylamine und deren Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt von H. Will.)

Die Gesichtspunkte, unter welchen die folgende Arbeit ausgeführt worden ist, sind bereits in der vorhergehenden Arbeit auseinandergesetzt worden, ich kann mich daher auf eine Darlegung der von mir erhaltenen Resultate beschränken.

Die Darstellung der betreffenden Azoverbindungen geschah im Wesentlichen nach dem von Zincke und Lawson[1]) angegebenen Verfahren, also in alkoholischer Lösung; nur neigen einige der Verbindungen sehr zur Spaltung in Azin und muss bei deren Bildung ein grösserer Ueberschuss von Säure sowie zu starkes Erhitzen vermieden werden.

Die Oxydation wurde theils mit Chromsäure, theils mit Kaliumbichromat vorgenommen und die entstehenden chromsauren Salze dann mit Hülfe von Alkohol und Salzsäure in die salzsauren Salze übergeführt.

p-Toluolazo-β-naphtylphenylamin.

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}NC_7H_7 & (1)\\ NHC_6H_5 & (2)\end{cases}$$

Aus β-Naphtylphenylamin und *p*-Toluoldiazochlorid dargestellt; man kann die Einwirkung bei 60—65° vor sich gehen lassen und reinigt die abgeschiedene Azoverbindung, welche, wenn nöthig, durch Uebergiessen mit etwas Aether in den krystallinischen Zustand übergeführt werden kann, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1168.

Derbe und tiefrothe Nadeln von schönem metallischem Glanz, in Benzol leicht löslich, weniger leicht in Alkohol und Eisessig. Schmelzpunkt 120°.

0.2085 g lieferten 0.624 g Kohlensäure und 0.114 g Wasser.
0.184 g lieferten 19.8 ccm Stickstoff bei 9° und 746 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{19}N_3$		Gefunden
C	81.90	81.62 pCt.
H	5.63	6.07 »
N	12.46	12.70 »

Ammoniumbase aus *p*-Toluolazo-*β*-naphtylphenylamin.

Die Oxydation gelingt am besten mit chromsaurem Kali; man löst die Azoverbindung in der zehnfachen Menge heissen Eisessigs, lässt auf 40—45° erkalten und setzt in kleinen Antheilen eine concentrirte heisse Lösung von Kaliumbichromat hinzu, bis die Flüssigkeit eine braune Farbe angenommen hat und mit Wasser einen gelben Niederschlag giebt. Man verdünnt jetzt mit Wasser, lässt erkalten, filtrirt das flockig-krystallinische Chromat der Base ab und erwärmt es zur Ueberführung in das Chlorid mit Alkohol und Salzsäure.

Die Reduction der Chromsäure tritt rasch ein, aber das salzsaure Salz hat keine guten Eigenschaften, es ist sehr leicht löslich und konnte von dem vorhandenen Chromoxydsalz nicht getrennt werden. Auch das schwefelsaure Salz ist leicht löslich und nur mit Hülfe des schwer löslichen salpetersauren Salzes gelang die Reinigung.

Salpetersaures Salz, $C_{23}H_{18}N_3 . NO_3$. Dasselbe ist in Wasser und in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, aus welchem es in feinen weissen, schwach ins Gelbliche spielenden Nadeln krystallisirt; es schmilzt bei 284—285°, nimmt aber schon bei 140° eine röthliche Färbung an.

0.218 g lieferten 0.552 g Kohlensäure und 0.099 g Wasser.
0.1723 g lieferten 20.7 ccm Stickstoff bei 8° und 554 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{18}N_3 . NO_3$		Gefunden
C	69.34	69.06 pCt.
H	4.75	5.05 »
N	14.07	14.39 »

Aus dem salpetersauren Salz sind die folgenden Verbindungen nach bekannten Methoden dargestellt.

Pikrinsaures Salz, $C_{23}H_{18}N_3OC_6H_2(NO_2)_3$. Lange feine glänzende gelbe Nadeln, welche bei 238—239° schmelzen, in Wasser ist es kaum löslich, in Eisessig schwer, leichter löst es sich in heissem Alkohol.

0.203 g lieferten 0.459 g Kohlensäure und 0.068 g Wasser.
0.174 g lieferten 22.5 ccm Stickstoff bei 9.5° und 757 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{18}N_3OC_6H_3(NO_2)_2$		Gefunden
C	61.70	61.62 pCt.
H	3.54	3.72 »
N	14.87	15.39 »

Platinchloriddoppelsalz, $(C_{23}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Hellgelblicher körniger Niederschlag, auch in heissem Alkohol nur wenig löslich.

0.229 g lieferten 0.425 g Kohlensäure und 0.068 g Wasser.

0.1985 g lieferten 13.5 ccm Stickstoff bei 8° und 757 mm Druck.

0.2588 g lieferten 0.047 g Platin.

Ber. für $(C_{23}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	51.06	50.67 pCt.
H	3.33	3.30 »
N	7.78	8.18 »
Pt	18.01	18.16 »

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{23}H_{18}N_3Cl \cdot HgCl_2$. Weisser, etwas krystallinischer Niederschlag, in viel heissem Alkohol löslich, in Wasser fast unlöslich.

0.582 g lieferten 0.208 g Schwefelquecksilber.

	Berechnet	Gefunden
Hg	31.13	30.81 pCt.

Zinnchlorürdoppelsalz, $C_{23}H_{18}N_3Cl \cdot SnCl_2$. Wird durch Fällung hergestellt, lässt sich aber aus heissem Alkohol umkrystallisiren und bildet kleine, schwach gefärbte Nädelchen, welche bei etwa 145° rothbraun werden und bei 175—176° schmelzen.

0.325 g gaben 0.086 g Zinnsäure.

	Berechnet	Gefunden
Sn	21.03	20.86 pCt.

Benzolazo-β-naphtyltolylamin,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}NC_6H_5 & (1)\\ NH\cdot C_7H_7 & (2).\end{cases}$$

Wird aus β-Naphtyltolylamin [1]) und Benzoldiazochlorid in derselben Weise dargestellt, wie die vorhergehende Azoverbindung.

Lange derbe tiefrothe metallglänzende Nadeln, in Benzol und heissem Eisessig leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Aether; der Schmelzpunkt liegt bei 152°.

0.2632 g lieferten 0.785 g Kohlensäure und 0.1397 g Wasser.

0.192 g lieferten 20.2 ccm Stickstoff bei 8° und 757 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{19}N_3$		Gefunden
C	81.90	81.30 pCt.
H	5.63	5.90 »
N	12.46	12.64 »

[1]) O. N. Witt, diese Berichte XX, 578.

Ammoniumbase aus Benzolazo-β-naphtyltolylamin.

Die Oxydation wird am besten mit einer wässrigen Lösung von Chromsäure (1 : 9) bei einer Temperatur von 25—30° vorgenommen. Die Azoverbindung löst man in 15 Theilen warmen Eisessigs. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei der vorhin beschriebenen Verbindung mit Hülfe des salpetersauren Salzes.

Salpetersaures Salz, $C_{23}H_{18}N_3.NO_3$. Kurze feine Nadeln von schwach gelblicher Färbung; die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie bei der isomeren Verbindung, der Schmelzpunkt liegt aber bedeutend höher, es schmilzt noch nicht bei 320°.

0.227 g lieferten 0.5755 g Kohlensäure und 0.0996 g Wasser.
0.185 g lieferten 22.6 ccm Stickstoff bei 9° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{18}N_3NO_3$	Gefunden
C	69.34	69.14 pCt.
H	4.75	4.92 »
N	14.07	14.57 »

Pikrinsaures Salz, $C_{23}H_{18}N_3.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Feine gelbe Nadeln, denen des isomeren Salzes sehr ähnlich, aber etwas dunkler von Färbung. Die Lösungsverhältnisse sind annähernd dieselben. Der Schmelzpunkt liegt höher, bei 206—207°.

0.227 g lieferten 0.5115 g Kohlensäure und 0.0776 g Wasser.
0.175 g lieferten 22.6 ccm Stickstoff bei 9° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}N_3OC_6H_2(NO_2)_3$	Gefunden
C	61.70	61.48 pCt.
H	3.54	3.79 »
N	14.87	15.31 »

Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{18}N_3.Cl)_2PtCl_4$. Gelblicher, in Wasser und in Alkohol wenig löslicher Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch.

0.243 g lieferten 0.4547 g Kohlensäure und 0.0765 g Wasser.
0.235 g lieferten 16.4 ccm Stickstoff bei 9° und 748 mm Druck.
0.274 g lieferten 0.050 g Platin.

	Berechnet für $(C_{23}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
C	51.06	51.07 pCt.
H	3.33	3.45 »
N	7.78	8.26 »
Pt	18.01	18.25 »

Zinnchlorürdoppelsalz, $C_{23}H_{18}N_3Cl.SnCl_2$. Bildet derbe, schwach gelbliche Nadeln, welche sich bei 180° braunroth färben und bei 205—206° schmelzen; im Uebrigen gleicht es der isomeren Verbindung.

Die Zinnbestimmung liess sich nicht durch Einäschern im Porzellantiegel ausführen, es wurde regelmässig viel zu wenig Zinn gefunden (13.26 pCt. und 10.33 pCt.), sie wurde deshalb durch Fällen mit Schwefelwasserstoff vorgenommen.

0.2170 g lieferten 0.391 g Kohlensäure und 0.0665 g Wasser.
0.2250 g lieferten 0.0775 g SnS_2.

Ber. für $C_{23}H_{16}N_3Cl.SnCl_2$		Gefunden
C	48.20	48.14 pCt.
H	3.20	3.41 »
Sn	21.07	21.20 »

Benzolazo-$\alpha\beta$-dinaphtylamin,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}NC_6H_5 & (1)\\ NH\alpha C_{10}H_7 & (2).\end{cases}$$

Die Darstellung dieser Verbindung aus α-β-Dinaphtylamin [1]) und Benzoldiazochlorid gelingt nicht leicht; die sich abscheidende Azoverbindung ist stets durch eine Beimengung tief violett gefärbt.

Diese Färbung wird, wie ich erst nach Abschluss dieser Versuche und bei Anwendung grösserer Quantitäten gefunden habe [2]), durch das salzsaure Salz der isomeren α-Azoverbindung $C_{10}H_6\begin{cases}N{=}NC_6H_5 & (4)\\ NH\beta C_{10}H_7 & (1)\end{cases}$ hervorgerufen. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Salz zersetzt und die Azoverbindungen dann aus Benzol umkrystallisirt, wodurch es gelingt die β-Verbindung rein abzuscheiden.

Dieselbe bildet, wie sich bei den späteren Versuchen herausstellte, wollig intensiv rothe Nadeln, welche bei 167° schmelzen, während ich ein Product von 144—145° erhielt und mit diesem die Oxydation ausführte, da ich es für rein halten durfte; mit Alkohol und Salzsäure gekocht liefert es das von O. N. Witt [3]) beschriebene unsymmetrische Azin, dessen Schmelzpunkt ich bei 283—284° (10° höher wie Witt) fand, bei der Analyse erhielt ich die richtigen Zahlen.

0.2234 g lieferten 0.6856 g Kohlensäure und 0.1051 g Wasser.
0.2640 g lieferten 25.6 ccm Stickstoff bei 9° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{19}N_3$		Gefunden
C	83.69	83.71 pCt.
H	5.09	5.23 »
N	11.26	11.43 »

[1]) Diese Berichte XVI, 17.
[2]) Diese Berichte XXII, 3344.
[3]) Diese Berichte XIX, 2791.

Ammoniumbase aus Benzolazo-α-β-dinaphtylamin.

Die Oxydation dieser Azoverbindung zu einer Ammoniumbase gelingt nur bei grosser Vorsicht; man muss eine verdünnte essigsaure Lösung anwenden und die Chromsäurelösung (1:9) tropfenweise und unter Abkühlung zusetzen, bis durch Wasser ein röthlich gelber Niederschlag abgeschieden wird; man lässt dann noch einige Zeit stehen, fällt mit Wasser aus, wäscht aus, löst wieder in Essigsäure und oxydirt nochmals in gelinder Wärme mit Chromsäure. Auf Zusatz von Wasser fällt jetzt das Chromat in genügend reinem Zustande aus, um es mit Alkohol und Salzsäure reduciren zu können[1]).

Zur weiteren Steigerung verdampft man den Alkohol, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt durch Zusatz von Zinnchlorür das Zinndoppelsalz aus, welches durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz dieser Base ist leicht löslich; das salpetersaure Salz schwer löslich; die Zusammensetzung wurde mit Hülfe des Platindoppelsalzes ermittelt.

Weitere Verbindungen konnten, da die Ausbeute an salzsaurem Salz eine sehr schlechte war, nicht dargestellt werden.

Salpetersaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3 . NO_3$. Setzt man zu der Lösung des salzsauren Salzes überschüssige Salpetersäure, so scheiden sich nach einiger Zeit hellbräunliche Körnchen des salpetersauren Salzes aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können, aber keine charakteristische Form zeigen; sie schmelzen bei 245—250° unter Zersetzung.

Platindoppelsalz, $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Das Salz ist wenig charakteristisch; man erhält es in Form eines schwach graugelb gefärbten Niederschlages, welcher unter dem Mikroskop als aus kleinen Körnchen bestehend erscheint; er ist leichter in Alkohol löslich als die isomere Verbindung, konnte aber doch nicht krystallisirt erhalten werden.

0.2386 g gaben 15.3 ccm Stickstoff bei 11° und 748 mm Druck.
0.0806 g gaben 0.0140 g Platin.

Ber. für $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
N	7.28	7.50 pCt.
Pt	17.05	17.37 »

α-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N\,\alpha\,C_{10}H_7\,(1),\\ NH\,C_6H_5\,(2).\end{cases}$$

Bei der Darstellung dieser Azoverbindung aus β-Naphtylphenylamin und Naphtalin-α-diazochlorid muss Erwärmung

[1]) Zum Theil werden die ungünstigen Resultate wohl dadurch bedingt sein, dass ich kein reines Material verwenden konnte; wiederholt habe ich die Versuche nicht, da die angeregte Frage durch die Oxydation der anderen Azoverbindungen entschieden sein dürfte.

vermieden werden, die Ausbeute ist dann nahezu quantitativ und die Reinigung leicht.

Die Verbindung bildet schöne dunkelrothe, metallglänzende Nadeln, welche bei 140° schmelzen; in Alkohol ist sie schwer, in Benzin, Benzol und Eisessig leichter löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Eisessig.

0.2246 g lieferten 0.6877 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.

Ber. für $C_{26}H_{19}N_3$	Gefunden
C 83.69	83.51 pCt.
H 5.09	5.21 »

Ammoniumbase aus α-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin.

Zur Oxydation löst man die Azoverbindung in der 15fachen Menge Eisessig in der Wärme, lässt vollständig erkalten und fügt nun nach und nach in kleinen Antheilen soviel feste Chromsäure zu, als Azoverbindung angewandt wurde. Nach einiger Zeit tritt Erwärmung ein; hat dieselbe nachgelassen, so setzt man überschüssige Chromsäurelösung zu und fällt dann mit Wasser aus.

Die Reduction des Chromats mit Alkohol und Salzsäure verläuft wenig glatt, das Salz resp. die Base scheint sich theilweise zu zersetzen und darf man nicht unnöthig lange erwärmen. Zu der alkoholhaltigen Flüssigkeit setzt man Salpetersäure, wodurch das salpetersaure Salz ausgefällt wird, während das stets in mehr oder minder grosser Menge vorhandene Azin $C_{10}H_6$ C_6H_4 grösstentheils in Lösung bleibt; durch Auswaschen mit Alkohol kann man den Rest entfernen.

Salpetersaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3NO_3$. Krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln, welche einen schwachen Stich in's Gelbliche besitzen. Der Schmelzpunkt liegt über 320° und unterscheidet es sich hierdurch wesentlich von der isomeren Verbindung.

Ber. für $C_{26}H_{18}N_3NO_3$	Gefunden
C 71.89	71.49 pCt.
H 4.15	4.43 »

Pikrinsaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3NO_3$. Man stellt es am besten aus dem salpetersauren Salz durch Fällen mit Pikrinsäure dar. Es ist in Alkohol nur wenig löslich, leichter in heisser Essigsäure, aus welcher es in kurzen feinen gelben bei 270—271° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

0.2013 g lieferten 0.4707 g Kohlensäure und 0.0713 g Wasser.
0.2650 g lieferten 31.8 ccm Stickstoff bei 9° und 747 mm Druck.

Ber. für $C_{26}H_{18}N_3OC_6H_2(NO_3)_3$		Gefunden
C	64.00	63.72 pCt.
H	3.33	3.54 »
N	14.00	14.21 »

Platindoppelsalz, $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Wird durch Fällen des salpetersauren Salzes mit Platinchlorid als ein hellgelber Niederschlag erhalten; in heissem Alkohol und noch besser in heisser Essigsäure löst es sich auf und scheidet sich körnig krystallinisch wieder aus.

0.2518 g Substanz lieferten 16 ccm Stickstoff bei 9° und 747 mm Druck.

0.2150 g Substanz lieferten 0.0365 g Platin.

Ber. für $(C_{26}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
N	7.28	7.51 pCt.
Pt	17.05	16.97 »

β-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N\beta C_{10}H_7 & (1)\\ NHC_6H_5 & (2)\end{cases}.$$

Bei der Darstellung aus β-Naphtylphenylamin und β-Naphtalindiazochlorid kann eine warme alkoholische Lösung der ersteren Verbindung angewendet werden, doch darf das Diazosalz nur langsam zugesetzt werden, da sonst leicht Verharzung eintritt.

Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung lange, feine, ziegelrothe Nadeln, welche bei 154—155° schmelzen; in Benzol ist sie leicht löslich, ebenso in heissem Eisessig.

0.2133 g Substanz lieferten 0.6525 g Kohlensäure und 0.1002 g Wasser.

Ber. für $C_{26}H_{19}N_3$		Gefunden
C	83.69	83.44 pCt.
H	5.09	5.22 »

Ammoniumbase aus β-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin.

Bei der Oxydation verfährt man am besten ebenso wie beim Benzolazo-β-naphtyltolylamin und scheidet dann die Base nach erfolgter Reduction der Chromsäure in Form des salpetersauren Salzes ab.

Salpetersaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3 . NO_3$. Krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, schwach gelblichen Nadeln, deren Schmelzpunkt über 320° liegt. In Wasser ist das Salz schwer löslich.

0.2372 g Substanz lieferten 0.6244 g Kohlensäure und 0.0938 g Wasser.

Ber. für $C_{26}H_{18}N_3 . NO_3$		Gefunden
C	71.89	71.79 pCt.
H	4.15	4.35 »

Pikrinsaures Salz, $C_{26}H_{18}N_3OC_6H_2(NO_2)_3$. Wird am besten aus dem salpetersauren Salz dargestellt. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in feinen, gelben Nadeln, welche bei 214° schmelzen.

0.2350 g Substanz lieferten 0.5501 g Kohlensäure und 0.0782 g Wasser.
0.1710 g Substanz lieferten 21.9 ccm Stickstoff bei 15° und 720 mm Druck.

Ber. für $C_{26}H_{18}N_2O\,C_6H_2(NO_2)_3$		Gefunden
C	64.00	63.79 pCt.
H	3.38	3.70 »
N	14.00	14.43 »

Benzolazo-β-β-dinaphtylamin,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=NC_6H_5 & (1)\\ NH\beta C_{10}H_7 & (2)\end{cases}$$

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nur, wenn jede Erwärmung vermieden wird und die Lösung des Diazosalzes nicht zu viel freie Säure enthält, anderenfalls wird die entstehende Azoverbindung sofort zersetzt und man erhält das zugehörige β-β-Naphtazin (vergl. unten).

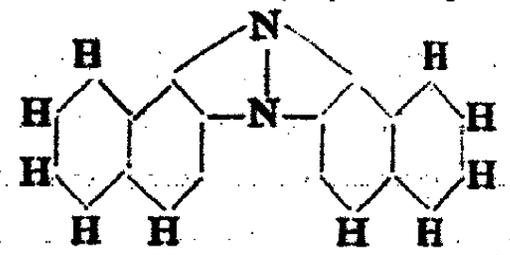
Die Azoverbindung bildet schöne rothe Nadeln und Blättchen, welche in Alkohol, Benzol und Benzin ziemlich löslich sind und bei 139° schmelzen.

0.2064 g Substanz lieferten 0.6352 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.

Ber. für $C_{28}H_{19}N_3$		Gefunden
C	83.69	83.48 pCt.
H	5.09	5.09 »

Die Ueberführung dieser Azoverbindung in eine Ammoniumbase ist nicht gelungen, bei allen dahin gehenden Versuchen wurde stets das Azin erhalten.

Symmetrisches β-β-Naphtazin.



Dieses bis jetzt noch nicht beschriebene Azin bildet sich ausserordentlich leicht; es entsteht schon, wenn eine stark saure, wässrige Lösung von Benzoldiazochlorid zu einer warmen Lösung von β-β-Dinaphtylamin hinzugegeben wird. Die zunächst entstehende Azoverbindung zersetzt sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=NC_6H_5\\ NHC_{10}H_7\end{cases} + HCl = C_{10}H_6\begin{cases}N\\ |\\ N\end{cases}C_{10}H_6 + C_6H_5NH_2HCl.$$

Bei der Darstellung grösserer Mengen vermeidet man aber doch zweckmässig zu grosse Erwärmung und erhitzt besser erst dann, wenn alles Diazosalz eingetragen ist.

Das abgeschiedene Azin wird aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure umkrystallisirt.

Lange, gelbe, wollig zusammengeballte feine Nadeln, welche häufig wie Wollfäden die ganze Flüssigkeit durchziehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 242—243°. Die Lösung in Alkohol und in Benzol zeigt starke blaue Fluorescenz, die in Essigsäure eine grüne.

0.1692 g Substanz lieferten 0.5291 g Kohlensäure und 0.0768 g Wasser.
0.2032 g Substanz lieferten 15.4 ccm Stickstoff bei 14° und 747 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{12}N_2$		Gefunden
C	85.11	85.28 pCt.
H	4.96	5.04 »
N	9.93	10.39 »

191. Th. Zincke: Ueber Hexachlor-α-diketo-R-hexen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

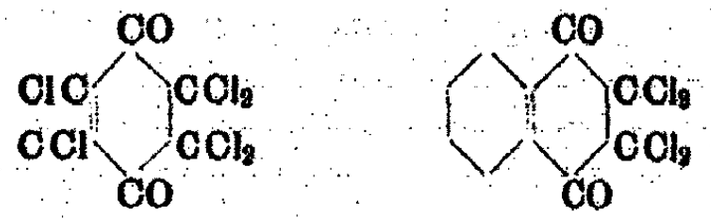
(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von Cooksey und mir veröffentlichte Untersuchung [1]) über das Chloradditionsproduct des Dichlor-α-naphtochinons, welches wir durch die Formel: $C_6H_4\begin{cases}CO-CCl_2\\ \quad\quad|\\ CO-CCl_2\end{cases}$, ausdrücken, hat Claus [2]) Veranlassung gegeben, seine abweichenden Ansichten über diese Verbindung darzulegen. Ich möchte mich aber jetzt nicht in eine theoretische Auseinandersetzung mit Claus einlassen, ich hoffe bei der fortgesetzten Untersuchung jener Verbindung genügend experimentelles Material zu gewinnen, um selbst Claus überzeugen zu können, dass es sich hier um eine Diketochlorverbindung handelt, und nicht, wie er meint, um den Unterchlorigsäureäther des Dichlorhydronaphtochinons, denn etwas anderes ist sein Dichlor-α-naphtochinondichlorid, trotz aller Paraständigkeit der Sauerstoffatome, nun einmal nicht.

Die Veranlassung zu dieser kurzen Mittheilung giebt vielmehr die Bemerkung von Claus, dass er auch andere Chinone und Chinonderivate in den Kreis der Untersuchung hineinziehen werde.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 255, 356.
[2]) Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 41, 285.

Von den Chinonderivaten, welche sich für derartige Versuche darbieten, steht das Chloranil obenan; es ist leicht zugänglich, und eine durch Addition von 2 Atomen Chlor entstehende Verbindung kann mit der Verbindung aus Dichlornaphtochinon direct verglichen werden.

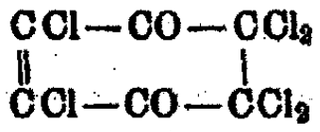


Die erstere Verbindung bietet dann ein weiteres Interesse durch ihre Isomerie mit der von Küster und mir untersuchten Orthodiketoverbindung.

Alles dieses hat dazu geführt, dass ich die Untersuchung des Chloranils schon vor einiger Zeit durch Hrn. stud. chem. Fuchs habe in Angriff nehmen lassen; abgeschlossen sind die Versuche noch nicht, aber da Hr. Fuchs zum Militärdienst einberufen worden ist, so sehe ich mich im Hinblick auf die Bemerkung von Claus und im Interesse von Fuchs veranlasst, die wichtigsten Resultate dieser Untersuchung schon jetzt zu publiciren, ohne damit der Absicht von Claus hindernd in den Weg treten zu wollen.

Das Chloranil verhält sich Chlor gegenüber genau so wie das von mir entdeckte isomere Orthotetrachlorchinon, d. h. es nimmt nur 2 Atome Chlor auf; die Addition erfolgt aber bedeutend schwieriger wie bei dem isomeren Körper, und wird am besten mit Hülfe von Braunstein und Salzsäure bewerkstelligt.

Das Additionsproduct, meiner Ansicht nach der Formel:



entprechend, und daher bis auf Weiteres als Hexachlor-α-diketo-R-hexen zu bezeichnen, ist farblos, in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol u. s. w. leicht löslich, es schmilzt bei 88° und spaltet sich, bei gewöhnlichem Luftdruck hoch erhitzt, in Chloranil und Chlor, während es im luftverdünnten Raum unzersetzt kocht (bei 55 mm Druck zwischen 182° und 185°).

Bei der Reduction entsteht Tetrachlorhydrochinon, bei energischer Einwirkung von Phosphorpentachlorid Hexachlorbenzol, bei weniger energischer eine Phosphorchlorverbindung, welche mit Wasser einen Phosphorsäureäther, $C_6Cl_5OPO.(OH)_2$, liefert [1]).

[1]) Derselbe Aether entsteht auch aus Chloranil und die isomere Orthoverbindung verhält sich in gleicher Weise.

Untersucht ist das Verhalten des Hexachlor-α-diketohexens gegen Alkali, gegen Ammoniak, Methylamin und Anilin. Bezüglich der Natur der Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak und von Methylamin entstehen, sind wir indessen noch unsicher, während sich die Beziehungen der mit Alkali und mit Anilin erhaltenen Verbindungen klar übersehen lassen.

Die Einwirkung von Alkali geht nicht so leicht vor sich wie bei der isomeren Orthoverbindung, man kommt hier nicht mit kohlensaurem Natron zum Ziel, sondern muss Aetznatron anwenden. Unter dem Einfluss desselben tritt Spaltung in Dichlormaleïnsäure: $\begin{matrix}CCl-COOH\\ \|\\ CCl-COOH\end{matrix}$, und einen öligen Körper ein, welchen wir bis jetzt nicht rein erhalten konnten, den wir aber glauben für Tetrachloräthan, $\begin{matrix}CCl_2H\\ |\\ CCl_2H\end{matrix}$, ansprechen zu dürfen.

Die Dichlormaleïnsäure haben wir sorgfältig untersucht, rein dargestellt und durch das Anhydrid und das Silbersalz, welches beim Erhitzen stark verpufft, charakterisirt. Nach den Angaben von Kauder [1]) und von Ciamician [2]) soll die Säure hygroskopisch sein; das ist nicht der Fall, sie ist allerdings so leicht löslich, dass sie beim Anhauchen zerfliesst; allein beim Stehenlassen an der Luft verdunstet das Wasser und die Säure wird wieder fest.

Bei der Einwirkung von Anilin wird ein Atom Chlor eliminirt und durch den Rest NHC_6H_5 ersetzt; die entstehende, schön krystallisirende, rothe Verbindung vom Schmelzpunkt 144° kann durch die Formel: $\begin{matrix}CCl_2-CO-CNHC_6H_5\\ |\qquad\quad\ \|\\ CCl_2-CO-CCl\end{matrix}$ ausgedrückt werden, mit welcher Formel ihr Verhalten ganz im Einklang steht. Beim Behandeln mit Reductionsmitteln geht sie in Anilidotrichlorchinon: $\begin{matrix}CCl-CO-CNHC_6H_5\\ \|\qquad\quad\ \|\\ CCl-CO-CCl\end{matrix}$ über, durch Kochen mit Salzsäure wird sie nicht zersetzt.

Interessant ist ihr Verhalten gegen Alkali, damit in Berührung geht sie in das Natriumsalz einer Verbindung: $C_{12}H_6Cl_3NO_3$ über, es werden also 2 Atome Chlor durch ein Atom Sauerstoff ersetzt,

$$\underset{\text{Anilinverbindung}}{C_{12}H_6Cl_5NO_2} + H_2O = C_{12}H_6Cl_3NO_3 + 2HCl$$

Die Verbindung $C_{12}H_6Cl_3NO_3$ verhält sich wie eine gut charakterisirte Säure; sie giebt Salze und Aether; beim Erhitzen für sich

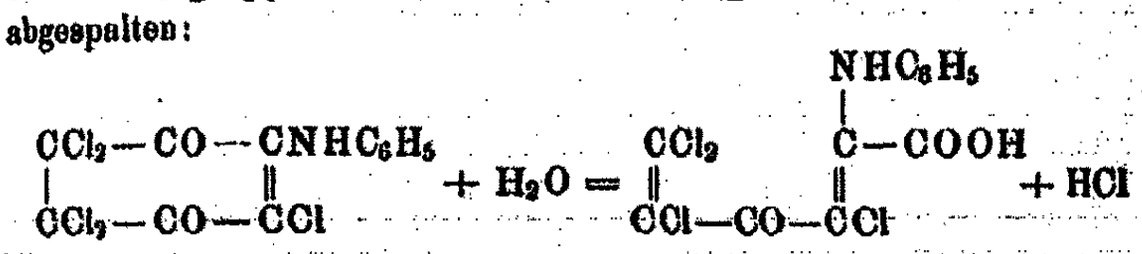
---

[1]) Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 31, 2.

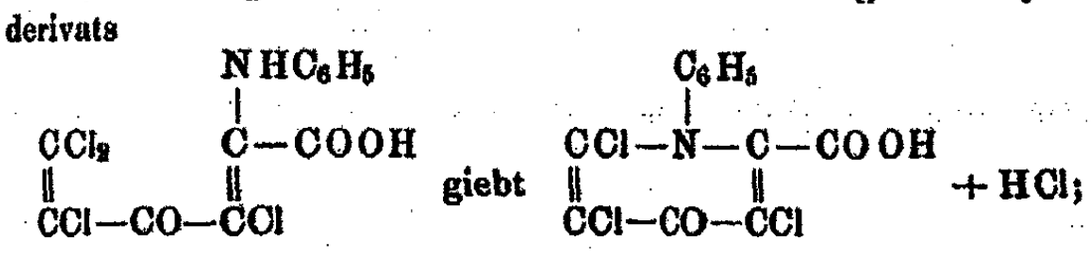
[2]) Ciamician, diese Berichte XVI, 2395.

oder mit Wasser auf 150°, sowie beim Kochen mit Essigsäure und mit Alkohol verliert sie Kohlensäure und geht in eine indifferente Verbindung $C_{11}H_6Cl_3NO$ über, woraus ohne Weiteres geschlossen werden darf, dass sie der Formel: $C_{11}H_5Cl_3NO.COOH$ entspricht. Da eine Phenylgruppe vorhanden ist, so kann diese Formel weiter aufgelöst und $C_5Cl_3NO(C_6H_5)COOH$ geschrieben werden.

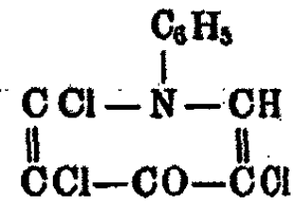
Der Vorgang ist jetzt leicht zu interpretiren; das Alkali führt Spaltung des sechsgliederigen Ringes zwischen einer Carbonyl- und einer CCl_2-gruppe herbei, Wasser wird aufgenommen und Salzsäure abgespalten:



Die so entstehende Carbonsäure verliert wieder 1 Molekül Salzsäure; der Ring schliesst sich wieder unter Bildung eines Pyridonderivats



es entsteht eine **Phenyltrichlorpyridoncarbonsäure**, welche durch Abgabe von Kohlensäure in **Phenyltrichlorpyridon**:



übergeht.

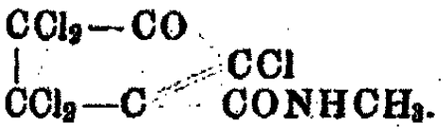
Die **Phenyltrichlorpyridoncarbonsäure** schmilzt unter Abgabe von Kohlensäure bei 245°, in heissem Wasser, in kaltem Alkohol, in kalter Natronlauge ist sie ohne Zersetzung löslich; beim Kochen mit Alkohol verliert sie Kohlensäure, beim Erwärmen mit Natronlauge wird 1 Atom Chlor durch die Hydroxylgruppe ersetzt, es entsteht eine **Phenyldichloroxypyridoncarbonsäure**: $C_5Cl_2(OH)N(C_6H_5)OCOOH$. Dieselbe schmilzt unter Zersetzung bei 206° (Abspaltung von Kohlensäure?), giebt einen **Dimethyläther** und ein **Silbersalz** mit 2 Atomen Silber. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entweicht Kohlensäure und es entsteht die Acetylverbindung des **Phenyldichloroxypyridons**, welche bei 143° schmilzt. Die Stellung der Hydroxylgruppe in dem Oxyderivat hat noch nicht ermittelt werden können.

Das oben erwähnte **Phenyltrichlorpyridon** ist ganz indifferent und wenig reactionsfähig; es schmilzt bei 245°.

Die Einwirkung von Methylamin verläuft empirisch in derselben Weise, wie die des Anilin, also nach der Gleichung:

$$C_6Cl_6O_2 + NH_2CH_3 = C_6Cl_5(NHCH_3)O_2 + HCl.$$

Die entstehende Verbindung hat aber ganz andere Eigenschaften als die Anilinverbindung, sie ist farblos und giebt mit Natronlauge kein Pyridonderivat. Wahrscheinlich bewirkt Methylamin direct Spaltung des Sechsringes, wodurch ein Derivat: $CCl_2H-CCl_2-CO-CCl=CCl-CONHCH_3$ entstehen muss, dieses verliert Salzsäure und giebt: $CCl_2=CCl-CO-CCl=CCl-CO-NHCH_3$, oder falls wieder Ringschliessung stattfindet



An ausreichenden Beweisen für die eine oder die andere von diesen Formeln fehlt es zur Zeit noch.

192. Alfred Einhorn: Ueber die Beziehungen des Cocaïns zum Atropin.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

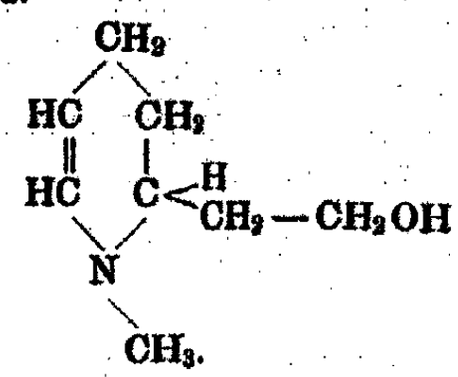
Dem basischen Spaltungsproducte des Atropins, dem Tropin, hat Ladenburg[1]) auf Grund seiner eingehenden Studien die folgende Formel gegeben:

$$C_5H_7(CH_2-\overset{\alpha}{C}H_2OH)N.CH_3.$$

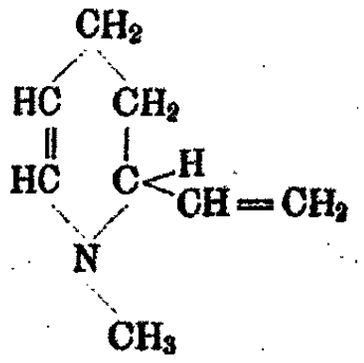
Dieselbe soll die Thatsache zum Ausdruck bringen, dass das Tropin als ein am Stickstoff methylirtes, tetrahydrirtes Pyridin aufzufassen ist, in welchem ein in der α-Stellung befindliches Wasserstoffatom durch die Oxyäthylgruppe ersetzt ist. Ueber den chemischen Ort der Lücke oder der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome geben, wie Ladenburg[2]) auch besonders hervorhebt, die bisherigen Untersuchungen des Tropins noch keinen Aufschluss. Dessen ungeachtet ertheilt Buchka[3]) dem Tropin folgende willkürliche Constitutions-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 149; diese Berichte XX, 1648; XXII, 2587.
[2]) Diese Berichte XX, 1648.
[3]) Buchka, die Chemie des Pyridins und seiner Derivate S. 167 u. f.

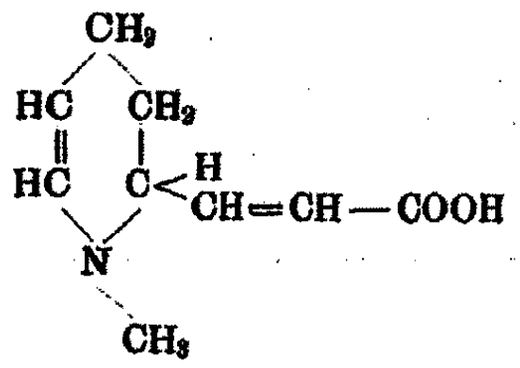
formel, bei deren Aufstellung derselbe jedoch ausdrücklich hervorhebt, dass es unbestimmt sei, ob die Wasserstoffatome sich so an den Pyridinkern angelagert haben, dass das α-, β- und γ-Kohlenstoffatom reducirt worden sind.



Wenn diese Formel, für deren Richtigkeit zureichende Gründe bisher also noch nicht beigebracht worden sind, den Thatsachen wirklich entsprechen sollte, so würde das Tropin in der nächsten Beziehung zu dem basischen Spaltungsproducte des Cocaïns, dem Ecgonin, stehen. Diese verwandtschaftlichen Verhältnisse dürften sich am deutlichsten zu erkennen geben in den Formeln ihrer wasserärmeren Spaltungsproducte, dem Tropidin und Anhydroecgonin, welch' letzteres alsdann aufzufassen wäre als eine Carbonsäure des Tropidins:



Tropidin.



Anhydroecgonin.

Ueber die Richtigkeit dieser Anschauung kann allein das Experiment entscheiden. Gelingt es, eine dieser Basen in die andere überzuführen, so ist damit nicht nur der Beweis geliefert, dass die hier vermutheten verwandtschaftlichen Beziehungen wirklich bestehen, sondern es ist damit auch zugleich — wenn ich mich so ausdrücken darf — die Probe gemacht auf die Stichhaltigkeit der Schlüsse, welche Ladenburg aus seinen langjährigen Atropinarbeiten und ich aus meinen Untersuchungen über das Cocaïn gezogen haben.

Es ist nun in der That geglückt, einen Uebergang aus der Cocaïnreihe in die Atropinreihe aufzufinden, nämlich das Anhydroecgonin durch Abspalten von Kohlensäure direct in Tropidin überzuführen.

Wenn man Anhydroecgonin mit concentrirter Salzsäure 8 Stunden lang auf circa 280° erhitzt, so entstehen, wie ich[1]) schon früher be-

[1]) Diese Berichte XXII, 1363.

schrieben habe, eine Reihe hydrirter Pyridinbasen, von denen die eine ein bei 212° schmelzendes Goldsalz giebt. Gegen die einheitliche Natur dieses Salzes liessen sich bei der mikroskopischen Untersuchung, welche Hr. Professor Arzruni früher auf meine Veranlassung zu übernehmen die Güte hatte, keine Bedenken erheben und die damals erhaltenen Analysenresultate führten in Folge dessen dazu, der dem Goldsalz zu Grunde liegenden Base die empirische Formel $C_7H_{13}N$ zu geben und sie als ein am Stickstoff methylirtes tetrahydrirtes Picolin aufzufassen. Gründe speculativer Art über die Beziehungen, welche etwa zwischen dem Atropin und Cocaïn obwalten könnten, haben mich veranlasst, meine diesbezüglichen früheren Arbeiten, die leider durch andere Untersuchungen eine unliebsame Unterbrechung erfahren mussten, jetzt weiter fortzusetzen, und da sich mir der schon früher gehegte Zweifel an der einheitlichen Natur des Goldsalzes wieder aufs neue aufdrängte, habe ich die Reste, die noch von der früheren Untersuchung übrig geblieben sind, Hrn. Professor O. Lehmann in Karlsruhe zugeschickt mit der Bitte, das Salz nach seiner ausserordentlich scharfen Methode mikrokrystallographisch zu untersuchen. Dabei hat sich denn ergeben, wie aus den weiter unten mitgetheilten Angaben hervorgeht, dass das Goldsalz wirklich eine geringe Verunreinigung enthält, welche die Analysenresultate früher beeinträchtigt hat.

Schon in der erwähnten Abhandlung habe ich angegeben, dass sich zur Isolirung der Base zweckmässiger als das Goldsalz wohl das noch schwerer lösliche Pikrat eignen würde, was sich bei der jetzigen Untersuchung in der That bestätigt hat. Das Pikrat ist schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein. Scheidet man aus demselben jetzt die Base wieder ab, so lassen sich auch die übrigen Salze leicht vollständig rein erhalten, wie aus den folgenden Analysen der Salze der so gereinigten Base hervorgeht, die sämmtlich besser auf die Salze einer um 1 Kohlenstoffatom reicheren Base $C_8H_{13}N$ als auf die einer Base von der Zusammensetzung $C_7H_{13}N$ passen.

Pikrat.

0.2419 g Substanz gaben 0.4269 g Kohlensäure und 0.1038 g Wasser.

	Berechnet für $C_7H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$	Berechnet für $C_8H_{13}N . C_6H_2 . (NO_2)_3OH$	Gefunden
C	45.88	47.75	48.13 pCt.
H	4.7	4.54	4.77 »

Platindoppelsalz.

0.1314 g Substanz gaben 0.1421 g Kohlensäure und 0.0545 g Wasser.

	Berechnet für $(C_7H_{13}N . HCl)_2 . PtCl_4$	Berechnet für $(C_8H_{13}N . HCl)_2 . PtCl_4$	Gefunden
C	26.56	29.31	29.42 pCt.
H	4.43	4.58	4.61 »

Golddoppelsalz.

0.1736 g Substanz gaben 0.1341 g Kohlensäure und 0.0466 g Wasser.
0.2362 g Substanz gaben 0.1006 g Gold.
0.2092 g Substanz gaben 0.0892 g Gold.
0.2515 g Substanz gaben 0.1073 g Gold.

	Berechnet für $C_7H_{13}N.HCl.AuCl_3$	Berechnet für $C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$	Gefunden			
C	18.67	20.77	21.06	—	—	pCt.
H	3.11	3.02	2.98	—	—	»
Au	43.56	42.48	42.58	42.64	42.67	»

Die empirische Formel $C_8H_{13}N$ kommt auch dem Tropidin zu; um nun die Frage entscheiden zu können, ob die vorliegende Base aus Anhydroecgonin wirklich Tropidin oder ein Isomeres desselben ist, habe ich aus Tropin Tropidin dargestellt, dieses in das Goldsalz, Platinsalz und Pikrat übergeführt und diese Präparate mit den entsprechenden Salzen der Base aus Anhydroecgonin krystallographisch untersuchen lassen, wobei sich die vollständige Identität der Verbindungen ergeben hat, wie aus den folgenden Mittheilungen des Hrn. Prof. Arzruni über die Pikrate und Platinsalze und des Hrn. Prof. O. Lehmann über die Goldsalze hervorgeht. Beiden Herren spreche ich für ihre freundlichen Bemühungen meinen besten Dank aus.

Pikrate.

In beiden Fällen langgezogene, stengelige Krystalle ohne Endigungen, flach nach einer Krystallfläche, senkrecht zu welcher und parallel der Längsausdehnung vollkommene Spaltbarkeit. In beiden Fällen Auslöschungen parallel und senkrecht zur Längsausdehnung, also die Krystalle entweder rhombisch oder monoklin. Ebene der optischen Axen anscheinend senkrecht zur Längsrichtung und zur Tafelfläche; Axenbild nicht sichtbar, sondern nur undeutliche Büschel.

Goldsalze.

Die beiden Goldsalze habe ich identisch befunden. Sie haben beide zwei enantiotrope[1]) Modificationen, welche bei einer unter dem Siedepunkt des Wassers liegenden Temperatur in einander übergehen können. Die bei höheren Temperaturen stabile Modification krystallisirt in regulären Würfeln, die bei niedrigen Temperaturen beständige in doppelbrechenden nadelförmigen Krystallen, welche dem rhombischen System angehören dürften.

Das aus Tropin hergestellte Goldsalz tritt bei Krystallisation aus heissem Wasser in schöneren Krystallen (grösseren Krystallskeletten) auf als das andere. Dieser Unterschied verschwindet aber

[1]) O. Lehmann, Molecularphysik I, 119.

bald bei wiederholtem Krystallisiren, indem sich offenbar (unter Ausscheidung eines feinen Goldniederschlages) ein Zersetzungsproduct bildet, welches den Habitus der Krystalle beeinflusst. Durch dieses nicht in Krystallen auftretende, jedenfalls nur in sehr geringer Menge vorhandene Zersetzungsproduct dürfte also das Goldsalz aus Anhydroecgonin verunreinigt sein.

Platinsalze.

Die Krystalle, mögen sie aus Tropidin oder aus Anhydroecgonin dargestellt sein, treten in je zwei Modificationen auf — einer rhombischen und einer monoklinen, was C. Bodewig für die aus Tropidin erhaltenen Krystalle bereits nachgewiesen hat [1]). Die Untersuchung der Präparate zeigte, dass die correspondirenden Modificationen mit einander identisch sind.

Die rhombische scheint labil zu sein, denn schon bald nach der Ausscheidung trüben sich die Krystalle. Sie wandeln sich vielleicht in die stabile Modification um. Die langgestreckten Krystalle von der Farbe Radde 5 n—o (»Orange, erster Uebergang nach Gelb«) sind nach einer Fläche tafelig, häufig mehrfach treppenförmig geknickt und angespalten. An den wenigen durchsichtig gebliebenen Stellen erkennt man starke Lichtbrechung und eine der Längsausdehnung parallele Auslöschung, mit welcher auch die Ebene der optischen Axen zusammenfällt. Dies stimmt mit Bodewig's Angabe, dass die Ebene der optischen Axen in (010) liegt, überein. Weder zu Winkelmessungen noch zu genaueren Angaben über die optischen Eigenschaften eigneten sich die getrübten Krystalle.

Die monoklinen Krystalle von der Farbe Radde 2 m—n (»Zinnober, erster Uebergang nach Orange«) sind in beiden Präparaten sehr gut ausgebildet und entsprechen im Habitus vollkommen den von Bodewig gegebenen Abbildungen. Die aus Tropidin erhaltenen ähneln mehr der Fig. 27, die aus Anhydroecgonin — der Fig. 26.

Es wurden folgende Gestalten beobachtet:

c (001), a (100), r ($10\bar{1}$), m (110), l (011), nicht aber die von Bodewig gefundenen und durch Messung bestimmten o ($21\bar{1}$) und ω ($11\bar{1}$). Dagegen fand sich an einem der mir vorliegenden Krystalle (aus Tropidin) eine von Bodewig nicht erwähnte Gestalt d (101), welche demnach neu ist. Ueber l (011) ist zu bemerken, dass es nicht immer mit voller Anzahl von Flächen auftritt und häufig den Krystallen einen hemimorphen Habitus verleiht. Da aber die Flächen bald rechts, bald links ausgebildet sind, so ist auf diese Verzerrung kein Gewicht zu legen.

---

[1]) Zeitschrift für Krystallographie V, 566 ff. — Ich citire nicht die Ann. d. Chem., weil dort die Zeichnungen 3 und 5 verwechselt worden sind.

Die durch Messung an einer Reihe von Krystallen gewonnenen Werthe stimmen in beiden Fällen mit den von Bodewig berechneten befriedigend überein.

In der folgenden Tabelle bedeuten die hinter den gemessenen Werthen eingeklammert stehenden Zahlen die Anzahl der gemessenen gleichwerthigen Winkel. Die in letzter Spalte eingeklammerten Werthe sind von mir unter Zugrundelegung des von Bodewig aufgestellten Axenverhältnisses:

$$a : b : c = 1.8375 : 1 : 1.4623$$

und des Winkels $\beta = 82^0$ berechnet worden.

Die mit eckigen Klammern verbundenen Zeilen enthalten derselben Zone angehörende Werthe:

	Aus Tropidin	Aus Anhydroecgonin	Berechnet
r : a = 10$\bar{1}$. 100	56° 22′ (4)	56° 39′ (2)	56° 27′
a : d = 100 . 101	46° 28′ (1)	—	(46° 39′)
d : c = 101 . 001	35° 16′ (1)	—	(35° 21′)
a : c = 100 . 001	81° 55′ (6)	81° 34′ (2)	82° 0′
c : r = 001 . $\bar{1}$01	41° 48′ (4)	41° 46′ (2)	41° 33′
a : m = 100 . 110	61° 14′ (4)	61° 19′ (6)	61° 13′
m : m = 110 . $\bar{1}$10	57° 32′ (2)	57° 34′ (4)	57° 35′
r : m = 10$\bar{1}$. 110	74° 0′ (3)	74° 49′ (3)	74° 37′
m : l = 110 . 011	40° 10′ (1)	40° 33′ (1)	40° 37′
l : r = 011 . $\bar{1}$01	65° 26′ (1)	64° 37′ (1)	64° 50′
l : l = 011 . 01$\bar{1}$	69° 26′ (1)	69° 3′ (1)	69° 16′
l : c = 011 . 001	55° 25′ (4)	55° 29′ (2)	55° 22′

Die auch schon von Bodewig erwähnte Spaltbarkeit nach r (10$\bar{1}$) habe ich ebenfalls beobachtet. Zur Bestimmung der Lage der Ebene der optischen Achsen eigneten sich die mir vorliegenden Krystalle aus Tropidin nicht. In denjenigen aus Anhydroecgonin konnte hingegen die Angabe Bodewig's, dass die Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene liegt, bestätigt werden.

Wenn die Thatsache, dass man im Stande ist, aus dem Anhydroecgonin nunmehr Tropidin darzustellen an und für sich schon ein gewisses Interesse besitzt, weil hierdurch zum ersten Mal der experimentelle Nachweis für die nahen genetischen Beziehungen erbracht ist, in welchen die beiden so wichtigen Alkaloïde, das Cocaïn und das Atropin zu einander stehen, so dürfte diese Beobachtung noch an Interesse gewinnen, wenn man berücksichtigt, dass es voraussichtlich jetzt auch bald gelingen wird, Cocaïn in Atropin überzuführen; hat man zur Lösung dieses Problems doch nur noch nöthig, an die

ungesättigten Affinitäten der Seitenkette des Tropidins Wasser anzulagern, um zunächst zum Tropin zu gelangen, welches wie Ladenburg gezeigt hat mit Tropasäure und Salzsäure so leicht in Atropin übergeht.

Diesbezügliche Arbeiten behalte ich mir vor und spreche ich zugleich Hrn. Dr. Albert Marquardt, der mich auch bei dieser Untersuchung auf's Eifrigste unterstützt hat, meinen besten Dank aus.

---

193. C. Graebe: Ueber Benzilorthocarbonsäure.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die Benzilorthocarbonsäure, $C_6H_5CO.CO.C_6H_4.CO_2H$, tritt, wie Juillard und ich fanden, in zwei verschiedenen Modificationen auf, von denen die eine in weissen und die andere in gelben Krystallen erhalten wird. Ich habe mich inzwischen wiederholt mit dieser Säure beschäftigt und dieselbe im Laufe des letzten Semesters in Gemeinschaft mit meinem Assisten Hrn. Curchod, zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gewählt. Meine Absicht war, alle Beobachtungen erst später in einer grösseren Arbeit zusammen zu stellen und dann auch die Isomerie in theoretischer Beziehung zu besprechen. Da nun sowohl V. Meyer wie K. Auwers und V. Meyer wiederholt auf die Beobachtungen von Juillard und mir in ihren interessanten stereochemischen Entwicklungen hingewiesen haben, so theile ich schon jetzt kurz die Ergebnisse unserer Untersuchung mit, soweit sie für diese theoretischen Erörterungen wichtig sind, ohne aber auf experimentelle Details sowie auf die analytischen Belege einzugehen.

Alle neueren Beobachtungen bestätigen, dass die o-Benzilcarbonsäure zwei bestimmte Formen bildet, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Curchod und ich haben mit beiden Modificationen eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt und da hat es sich gezeigt, dass die gelbe Modification in concentrirtem Alkohol, 50 pCt. Alkohol und Chloroform etwa doppelt so reichlich löslich ist wie die weisse, so dass also beide Modificationen sich durch Farbe, Schmelzpunkte und Löslichkeit unterscheiden lassen.

Bezüglich des chemischen Verhaltens haben wir dagegen bisher keine Verschiedenheiten auffinden können. Unsere wesentlichsten Beobachtungen, welche zur Discussion der Frage, ob ein Fall von

Structurisomerie oder Stereoisomerie vorliegt, dienen können, sind die folgenden:

1. Bei der Darstellung der *o*-Benzilcarbonsäure aus der Desoxybenzoïncarbonsäure durch Oxydation wird ein Gemenge beider Modificationen gebildet und beim Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man gewöhnlich ein Gemenge weisser und gelber Krystalle.

2. Bei sehr langsamem Krystallisiren und niedriger Temperatur lässt sich das Gemisch, sowie auch die nur aus der gelben Modification bestehende Säure vollständig in die weisse überführen. Am besten eignet sich als Lösungsmittel hierzu Chloroform.

3. Die gelbe Modification erhält man am einfachsten durch Erhitzen der weissen Säure oder des Gemenges beider Säuren während einiger Zeit auf 140—150°, wobei ein Schmelzen eintritt (die gelbe Säure schmilzt bei 141.5°, während die weisse bei 125—130° flüssig wird, aber bei längerem Erwärmen auf diese letztere Temperatur wieder erstarrt, indem sie in die gelbe übergeht). In schönen gelben Krystallen erhält man die Säure, wenn man sie mit Benzol in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit auf 160—180° erwärmt und langsam erkalten lässt.

4. Die gelbe wie die weisse Säure besitzen dasselbe Moleculargewicht. Mit Hülfe der Raoult'schen Methode wurden folgende Werthe gefunden:

	Berechnet für $C_6H_5CO.CO.C_6H_4.CO_2H$	Gefunden weisse Säure	Gefunden gelbe Säure
Moleculargewicht	254	243	260

Als Lösungsmittel war Eisessig benutzt worden.

5. Beim Auflösen der weissen wie der gelben Modification in Alkalien und kohlensauren Alkalien entstehen gelbe Lösungen. Vermeidet man dabei, sowie beim Ausfällen Erwärmen, so erhält man die ursprünglichen Modificationen zurück.

Bei Einwirkung von concentrirter Natron- und Kalilauge liefert die gelbe und die weisse Säure dieselbe Benzhydroldicarbonsäure.

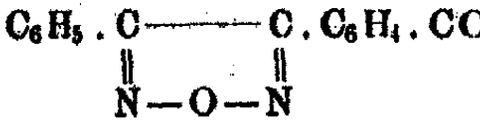
6. Aus den beiden Modificationen der Benzilcarbonsäure entsteht nur ein und derselbe gelbgefärbte Aethyläther vom Schmelzpunkt 71°. Derselbe wurde sowohl aus dem Silbersalz, wie direct aus Säure und Alkohol gewonnen und war es bei letzterer Bildungsweise gleichgültig, ob die Aetherificirung bei 100° oder bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wurde.

7. Aus der gelben und der weissen Modification erhielten wir bei gewöhnlicher, wie bei höherer Temperatur dasselbe farblose bei 166° schmelzende Acetoxim. Dasselbe hat die Zusammensetzung:

$$C_6H_5.CO.C(NOH).C_6H_4CO_2H$$

oder $C_6H_5.C(NOH).CO.C_6H_4CO_2H$,

und verliert auch beim Erwärmen auf 100° kein Wasser. Es tritt also nicht wie bei den beiden Desoxybenzoïncarbonsäuren Anhydridbildung zwischen dem Carboxyl und der Acetoximgruppe ein. Das Monoxim lässt sich in ein Dioxim verwandeln,

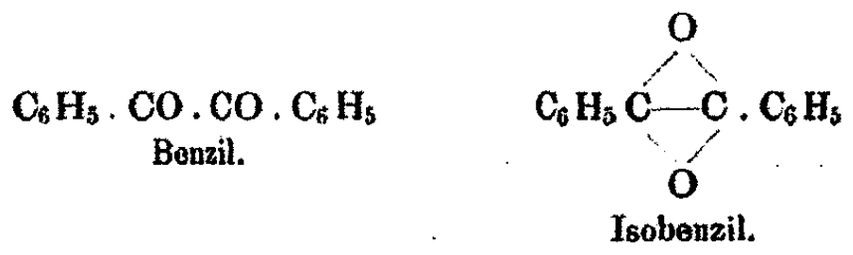


welches ein Molekül Wasser weniger enthält, wie das normale Dioxim. Doch beweist die Zusammensetzung der Salze und Aether, dass bei der Anhydridbildung das Carboxyl nicht in Reaction tritt. Das Monoxim liefert mit Phenylhydrazin ein Hydrazon.

8. Löst man die gelbe und weisse Modification in der berechneten Menge Natriumcarbonat, so wird sofort durch Phenylhydrazinchlorhydrat dasselbe gelbe Hydrazon gefällt. Die Zusammensetzung zeigt, dass ein Carbonyl mit einem Phenylhydrazin in Reaction getreten ist und dass weiter keine Anhydridbildung stattgefunden hat.

Um das Auftreten der beiden Modificationen der Benzilcarbonsäure zu erklären, ergeben sich zwei Möglichkeiten. Dieselben besitzen entweder eine verschiedene chemische Constitution oder es liegt ein Fall von Stereochemie vor.

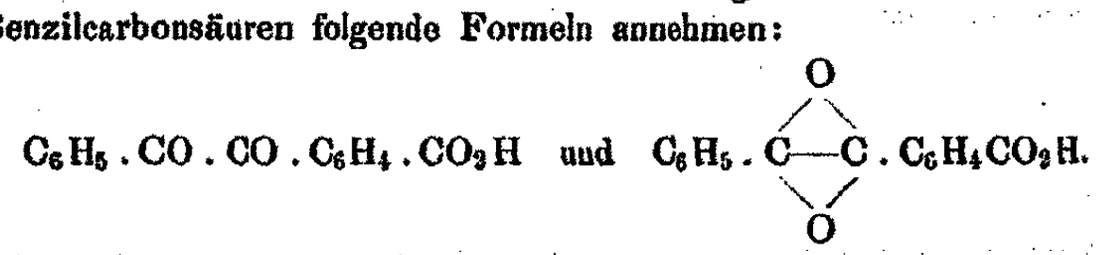
Bekanntlich hat V. Meyer[1]) angenommen, dass die Isomerie von Benzil und Isobenzil wahrscheinlich auf Structurverschiedenheit beruht.



Benzil.

Isobenzil.

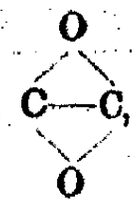
Er führt als Gründe an, dass Benzil gefärbt, das Isobenzil dagegen farblos ist und dass ferner Isobenzil als solches nicht mit Hydroxylamin in Reaction tritt. Man könnte in analoger Weise für die beiden Benzilcarbonsäuren folgende Formeln annehmen:



Dieselben würden in befriedigender Weise erklären, dass die eine Säure gefärbt und die andere ungefärbt ist und spricht diese Thatsache zweifellos zu Gunsten derselben. Dagegen scheinen mir aber die anderen Beobachtungen schwierig mit denselben in Einklang zu bringen zu sein. Der überaus leichte Uebergang der weissen Säure in die gelbe und umgekehrt würde bei fast allen Reactionen die An-

[1]) Diese Berichte XXI, 809.

nahme fortwährender Umlagerungen bedingen, was bei dem Benzil selbst ja nicht beobachtet ist. Es müsste die Diketongruppe, CO . CO,



und der Atomcomplex, C—C, mit der grössten Leichtigkeit in ein-

ander übergehen. Es wäre dann schwer verständlich, warum die beiden Säuren nicht auch zwei verschiedene Reihen von Aether liefern würden, da ja die Diphtalylsäure (Benzildicarbonsäure) einen weissen und einen gelben Dimethyläther bildet. Auch die Thatsache, dass die weisse und die gelbe Modification sich mit derselben Leichtigkeit mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin vereinigen, spricht nicht zu Gunsten einer verschiedenen Structur.

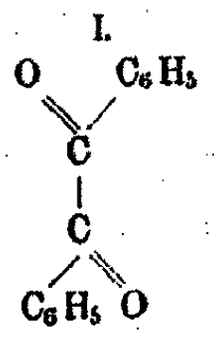
Es scheint mir daher wahrscheinlicher, dass die Isomerie beider Modificationen stereochemisch zu erklären ist und zwar entsprechend den Anschauungen, welche V. Meyer über diejenige der Benziloxime entwickelt hat. Nimmt man mit diesem Forscher an, dass sich je nach der Natur der die Wasserstoffatome des Aethers ersetzenden Atome oder Gruppen eine oder mehrere Gleichgewichtslagen bilden können, so würden, wenn man das Benzil in die Benzilorthocarbonsäure verwandelt, an Stelle der einen Configuration zwei auftreten, von denen die eine sich wesentlich bei niedrigerer Temperatur, die andere bei höherer bildet. Verwandelt man aber die saure Carboxylgruppe in die Estergruppe, $CO_2C_2H_5$, so wird der Einfluss derselben verringert und es entsteht immer die dem Benzil entsprechende Configuration. Auch wenn ein Carbonyl in eine Oximgruppe übergeht, scheint sich, nach den bisherigen Beobachtungen, vorwiegend nur ein und dasselbe Monoxim der Benzilcarbonsäure zu bilden. Enthält aber das Benzil zwei Carboxylgruppen wie in der Diphtalylsäure, so nimmt der Einfluss der letzteren so zu, dass immer nur die farblose Modification auftritt. Sowie aber die Wirkung derselben durch Ueberführen der Säure in die Aether abgeschwächt ist, so werden je nach den Versuchsbedingungen zwei ganz verschiedene Aether, ein gelber und ein weisser, erhalten, wie dies vollkommen sicher für den Methyläther festgestellt ist.

Es ergeben sich je nach dem Einfluss der Carboxyle oder der Estergruppen nur eine oder zwei Modificationen.

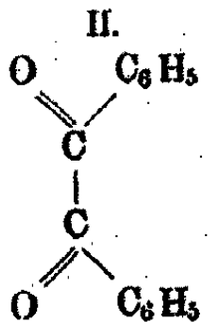
Gefärbte Verbindungen, dem Benzil entsprechend.	Ungefärbte Verbindungen.
Gelbe Benzilcarbonsäure	Weisse Benzilcarbonsäure
Benzilcarbonsäureäther	—
—	Diphtalylsäure
Gelber Diphtalylsäureäther	Weisser Diphtalylsäuremethyläther.

Geht man von der von V. Meyer aufgestellten Formel des Benzils [1]) aus, welche die räumliche Lagerung veranschaulicht, so lassen sich auch die stereochemischen Formeln obiger Verbindungen entwickeln. Es bleibt aber noch zu erörtern, ob für die gefärbte Reihe die von V. Meyer für Benzil als wahrscheinlich gegebene Configuration I oder die der Formel II entsprechende zu wählen ist.

I.

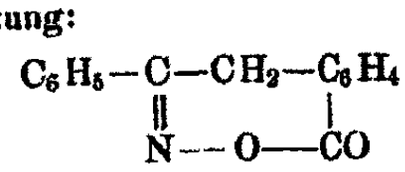


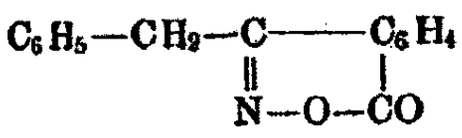
II.



Obwohl die Gründe, welche V. Meyer für die erste Formel als dem Benzil zugehörig giebt, sehr einleuchtend sind, so dürfte es doch wichtig sein, zu versuchen, dieser Frage auch experimentell näher zu treten.

Vermuthlich lassen sich aus der Anhydridbildung Gesichtspunkte gewinnen, die dieselbe entscheiden lassen. Bekanntlich haben die Acetoxime der beiden Desoxybenzoïncarbonsäuren folgende Zusammensetzung:

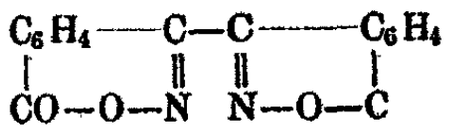




Das Monoxim der Benzilcarbonsäure enthält aber die Carboxylgruppe unverändert und tritt selbst bei 100° keine Anhydridbildung zwischen demselben und der Gruppe N—OH ein.

Es weist dies darauf hin, dass bei den Acetoximen der Desoxybenzoïncarbonsäuren ungehinderte Drehung oder eine solche Stellung vorhanden ist, dass Wasserabspaltung eintreten kann; dass aber bei dem Monoxim der Benzilcarbonsäure diese freie Drehung aufgehoben ist und die relative Stellung der Acetoximgruppe und des Carboxyls keine Wasserabspaltung zulässt.

Bei dem Dioxim der Diphtalylsäure:



ist zweimal Anhydridbildung eingetreten.

Auch bei dem Uebergang der Diphtalylsäure in Anhydrid, welches vermuthlich entsprechend der in der Arbeit von Juillard und mir [2])

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 613.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 218.

entwickelten Ansicht ein Dilacton ist, muss die relative Stellung der Carboxyle zu einem oder zwei Carbonylen die Anhydridbildung möglich machen.

Gerade diese Beobachtungen, dass die Anhydridbildung, welche bei freier Drehung immer möglich sein müsste, nur in einzelnen Fällen und in andern nicht auftritt, scheint mir am besten verständlich, wenn man die Isomerie der hier besprochenen Körper so erklärt, wie dies V. Meyer für die Benziloxime entwickelt hat. Doch will ich nicht unterlassen, hervorzuheben, dass ich diese Anschauung nur als die wahrscheinlichste auffasse, da ja das experimentelle Material noch nicht genügend ist, um eine so schwierige Frage bestimmt entscheiden zu können.

Auf die Discussion über diese stickstoffhaltigen Körper sowie über die Anschauungen von Hantzsch und Werner gehe ich natürlich hier als meiner Arbeit fern liegend nicht ein.

Ich werde aber meine Untersuchung über die Carbonsäuren des Benzils fortsetzen, um womöglich weitere Thatsachen zu finden, welche für diese Erörterungen von Nutzen sein können. Hr. Haas hat in meinem Laboratorium aus der Tetrachlordesoxybenzoïncarbonsäure die Tetrachlorbenzilcarbonsäure dargestellt und gleichfalls das Auftreten einer gelben und einer weissen Modification beobachtet. Auch die Dichlorbenzilcarbonsäure soll in ähnlicher Weise untersucht werden.

Genf. Universitätslaboratorium.

---

194. E. A. Schneider: Einige Beobachtungen über das Verhalten der Sesquioxydhydrate und einiger Salze des Eisens und Aluminiums zu einander.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Folgenden ist eine kurze Uebersicht des Verhaltens von Thonerdehydrat gegenüber wässerigen Lösungen des Chlorids, Sulfats und Nitrats des Eisenoxyds gegeben; desgleichen ist das Verhalten des Eisenoxydhydrates gegenüber den wässerigen Lösungen der correspondirenden Aluminiumsalze in Betracht gezogen. Auch wird das eigenthümliche Verhalten der Aluminiumchloridlösungen gegenüber minimalen Mengen Schwefelsäure besprochen.

A. Verhalten des Thonerdehydrates zu Eisenoxydsalzlösungen.

I. Thonerdehydrat und Ferrisulfatlösungen.

Frisch gefälltes Thonerdehydrat vermag in der Kälte sowohl als in der Wärme alles Eisen aus ziemlich concentrirten neutralen Ferrisulfatlösungen zu fällen. Dieser Vorgang kann aber nicht durch die Gleichung $Al_2(OH)_6 + Fe_2(SO_4)_3 = Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(OH)_6$ erklärt werden.

Die Leichtigkeit, mit der Ferrisulfatlösungen in basisches Salz und freie Säure dissociiren, ist bekannt. Kocht man eine derartige Lösung mit Thonerdehydrat, so neutralisirt das letztere die freiwerdende Schwefelsäure, welche beim Dissociationsvorgange auftritt. Die Ferrisulfatlösung wird mithin stets basischer und dadurch wird eine beschleunigte Ausfällung des Eisens als basisches Salz ermöglicht.

100 ccm einer schwach basischen Ferrisulfatlösung, welche 0.5126 g Eisenoxyd und 0.6596 g Schwefelsäureanhydrid enthielten, wurden mit 0.7640 g Aluminiumhydroxyd (1 Molekül Fe_2O_3, 1.4 Moleküle Al_2O_3 $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Im Filtrate vom ausgeschiedenen Niederschlage wurde gefunden: — g Eisenoxyd, 0.1893 g Aluminiumoxyd, 0.3980 g Schwefelsäureanhydrid statt 0.6596 g, wenn die Reaction im Sinne der Gleichung $Al_2(OH)_6 + Fe_2(SO_4)_3 = Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(OH)_6$ verlaufen wäre.

Bemerkenswerth ist, dass auch in der Kälte eine vollständige Ausfällung des Eisens durch Thonerdehydrat bewerkstelligt wird. Dissociation der Ferrisulfatlösung muss auch hier angenommen werden; eingeleitet wird dieselbe aber in diesem Falle durch eine katalytische Einwirkung des Thonerdehydrats.

Der Einfluss der Zeitdauer auf die Reaction in der Kälte wurde als gering erkannt: 2 Portionen einer schwach basischen Ferrisulfatlösung, welche je 0.2068 g Eisenoxyd enthielten, wurden mit je 0.7460 g Aluminiumhydroxyd (1 Mol. Fe_2O_3 : 3.6 Mol. Al_2O_3) 1. 24 Stunden, 2. $^1/_2$ Stunde digerirt. In beiden Fällen war das Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage nebst dem überschüssigen Thonerdehydrat frei von Eisen; im ersten Falle enthielt es 0.0904 g Thonerde im zweiten 0.0770 g Thonerde als Sulfat.

Der Einfluss der Verdünnung auf die Reaction in der Kälte ist ein normaler. Da bei steigender Verdünnung die Dissociation der Ferrisulfatlösung stetig zunimmt, so eliminirten dieselben Mengen Thonerdehydrat stets grössere Mengen Eisen.

25 ccm einer Ferrisulfatlösung, welche 0.2507 g Eisenoxyd enthielt, wurden mit 0.7857 g Thonerdehydrat (3.2 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Fe_2O_3) $^1/_2$ Stunde digerirt; im Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage fand man 0.0773 g Eisenoxyd; 2000 ccm einer Ferrisulfatlösung,

welche dieselbe Menge Eisenoxyd enthielt und mit derselben Menge Thonerdehydrat 1/2 Stunde digerirt wurde, enthielten im Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage nur 0.0072 g Eisenoxyd.

In der Siedehitze gestalten sich die Verhältnisse wesentlich anders. In allen Fällen, sei es in concentrirter, sei es in verdünnter Lösung wird alles Eisen ausgefällt. Bemerkenswerth ist es, dass die Mengen Thonerde, welche in Lösung als Sulfat gehen, immer fast dieselben bleiben, wie ein Blick auf folgende Belegzahlen lehrt.

Anzahl der zu je 25 ccm Ferrisulfatlösung[1]) hinzugefügten ccm Wasser.	Al_2O_3 und Fe_2O_3 nach dem Sieden in Lösung gefunden.
I. 25 ccm	Al_2O_3 = 0.0760 g Fe_2O_3 = — g
II. 100 ccm	Al_2O_3 = 0.0769 g Fe_2O_3 = — g
III. 225 ccm	Al_2O_3 = 0.0768 g Fe_2O_3 = — g
IV. 1175 ccm	Al_2O_3 = 0.0648 g Fe_2O_3 = — g
V. 1175 ccm	Al_2O_3 = 0.0760 g Fe_2O_3 = — g

Das Sieden dauerte in allen Fällen 5/4 Stunden. Die Menge des bei jedem der Versuche I bis IV angewandten Thonerdehydrats betrug 0.7460 g = 0.4888 g Aluminiumoxyd, d. h. sehr annähernd 3 1/2 Mol. Al_2O_3 : 1 Molekül Fe_2O_3. Im Versuche V wurde das Verhältniss 1 3/4 Moleküle Al_2O_3 : 1 Molekül Fe_2O_3.

II. Thonerdehydrat und Eisenchloridlösungen.

Frisch gefälltes Thonerdehydrat löst sich rasch und vollkommen schon in der Kälte zu einer braunrothen Flüssigkeit in neutralen und basischen Eisenchloridlösungen von verschiedener Verdünnung. Die resultirende Flüssigkeit wird augenblicklich durch minimale Mengen Schwefelsäure coagulirt. Der Niederschlag enthält wechselnde Mengen Thonerde und Eisenoxydhydrat, manchmal sogar die Gesammtmenge derselben, je nach der Dauer der Reaction und je nach der Concentration der angewandten Eisenchloridlösung.

Die Einwirkung des Thonerdehydrats ist in diesem Falle offenbar in erster Linie eine katalytische. Die Dissociation der Eisenchloridlösung, welche so leicht durch Wärme und durch Verdünnung mit Wasser eingeleitet werden kann, wird hier durch die Gegenwart des Thonerdehydrates hervorgerufen. Die freiwerdende Salzsäure verbindet sich mit dem Thonerdehydrat zum Aluminiumchlorid und das Eisenoxydhydrat verbleibt in seiner colloïdalen Modification in Lösung.

---

[1]) 25 ccm enthielten 0.2068 g Fe_2O_3.

III. Thonerdehydrat und Ferrinitratlösungen.

Das Verhalten des Thonerdehydrates zu Ferrinitratlösungen ist im Wesentlichen dasselbe wie zu Eisenchloridlösungen.

B. Verhalten des Eisenoxydhydrates zu Aluminiumsalzlösungen.

I. Eisenoxydhydrat und Aluminiumsulfatlösungen.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich mit Leichtigkeit und in bedeutenden Mengen in concentrirten Aluminiumsulfatlösungen.

Eine schwach basische Aluminiumsulfatlösung, welche 80.7 g Aluminiumoxyd und 0.1287 g Eisenoxyd im Liter enthielt, wurde mit möglichst trocken abgesaugtem Eisenoxydhydrat auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, bis sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein Niederschlag abzuscheiden anfing.

Die resultirende dunkel-braunrothe Flüssigkeit enthielt 66.73 g Aluminiumoxyd und 6.62 g Eisenoxyd im Liter; dieselbe liess sich ohne Zersetzung zur Trockne eindampfen; auf Zusatz von Wasser liess sie ein basisches Salz ausfallen, dessen Zusammensetzung annähernd auf die Formel SO_3, $3Fe_2O_3$, $3H_2O$ stimmte.

Die Bildung dieses basisch schwefelsauren Eisenoxydsalzes kann nicht anders als mit Hülfe eines Theiles der Schwefelsäure, welche mit der Thonerde verbunden war, erfolgen, während die freiwerdende Thonerde sich im überschüssigen Aluminiumsulfat löst.

In diesem Falle verhält sich Eisenoxydhydrat unzweideutig wie eine Basis, die stärker ist als Thonerdehydrat.

II. Eisenoxydhydrat und Aluminiumchloridlösungen.

Das Verhalten des Eisenoxydhydrates zu neutralen und basischen Aluminiumchloridlösungen ist sehr bemerkenswerth.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in neutralen Aluminiumchloridlösungen nach längerem Digeriren mit denselben in beträchtlichen Mengen auf. Versucht man das in Suspension gebliebene Eisenoxydhydrat durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser wiederzugewinnen, so erscheint das Wasser fortwährend gelb gefärbt und das auf dem Filter zurückgebliebene Eisenoxydhydrat löst sich nun in grösseren Mengen Wasser mit Leichtigkeit zu einer intensiv rothbraun gefärbten Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar, im reflectirten Lichte trübe erscheint und beim Umschütteln und Ausgiessen bedeutende Fluorescenz zeigt.

Im Folgenden sind einige experimentelle Daten verzeichnet:

100 ccm einer Aluminiumchloridlösung, welche 0.858 g Aluminiumoxyd enthielt, nahmen 0.820 g Eisenoxyd auf, von welchen 0.752 g durch eine Spur Schwefelsäure coagulirt wurden. Die resultirende Lösung war blassgelb. In Lösung verblieben 0.717 g Aluminiumoxyd; mithin 0.141 g Aluminiumoxyd ausgefällt.

100 ccm derselben Lösung mit derselben Menge Eisenoxydhydrat behandelt und auf 1000 ccm mit Wasser gebracht, nahmen 1.747 g Eisenoxyd auf, von denen 1.691 g durch eine Spur Schwefelsäure coagulirt wurden. Die resultirende Lösung war dunkelbraun. In Lösung verblieben 0.818 g Aluminiumoxyd; mithin 0.040 g Aluminiumoxyd ausgefällt.

Eine stark basische Aluminiumchloridlösung[1]) (1 Molekül Thonerde : 7 Molekülen Salzsäure) zeigte dasselbe Verhalten gegenüber Eisenoxydhydrat, wie im Vorhergehenden beschrieben.

Ich begnüge mich hier mit einer Feststellung des Thatbestandes; eine genügende Erklärung des Vorganges vermag ich noch nicht zu geben.

III. Eisenoxydhydrat und Aluminiumnitratlösungen.

Aluminiumnitrat verhält sich insofern verschieden vom Aluminiumchlorid gegenüber Eisenoxydhydrat, dass Lösungen desselben, welche dieselben Mengen Thonerde enthalten, wie die zu den vorhergehenden Versuchen angewandten Aluminiumchloridlösungen, sehr geringe Mengen Eisenoxydhydrat aufnehmen. Werden Gemenge von Eisenoxydhydrat und Aluminiumnitratlösung der erwähnten Concentration mit Wasser verdünnt, so wird reichlich Eisenoxydhydrat aufgenommen und zwar bei derselben Verdünnung, wie sie mit der Aluminiumchloridlösung angewandt wurde, bedeutend geringere Mengen.

100 ccm einer Aluminiumnitratlösung, welche 0.858 g Aluminiumoxyd enthielt, nahmen nach längerem Digeriren blos 0.024 g Eisenoxyd auf, welche nicht durch Spuren Schwefelsäure coagulirt wurden.

100 ccm derselben Aluminiumnitratlösung mit derselben Menge Eisenoxydhydrat behandelt und auf 1000 ccm gebracht, nahmen 1.148 g Eisenoxyd auf.

Das unangegriffen gebliebene Eisenoxydhydrat gab nach dem Auswaschen mit viel Wasser ebenfalls eine colloïdale Lösung.

Im Anschluss an die oben mitgetheilten Erfahrungen erwähne ich noch:

Das Verhalten von Aluminiumchloridlösungen gegenüber minimalen Mengen Schwefelsäure.

Dass Thonerdehydrat aus basischen Aluminiumchloridlösungen auf Zusatz von Spuren Schwefelsäure ausfällt, ist eine bekannte Thatsache[2]).

---

[1]) Derartige basische Aluminiumchloridlösungen erscheinen oft milchweiss getrübt und opalisiren.

[2]) Schon Ordway erwähnt die Eigenschaft der basischen Aluminiumchloridlösungen, auf Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure Thonerdehydrat abzuscheiden (*Amer. Journ. of Science* (2) XXVI, 1858, p. 203, und *Journal f. pract. Chem.* 76, 19).

Neu jedoch, glaube ich, ist die Beobachtung, dass auch saure Aluminiumchloridlösungen durch Schwefelsäure coagulirt werden.

Eine saure Aluminiumchloridlösung (1 Molekül Thonerde: 7.2 Molekülen Salzsäure), die in 400 ccm 0.1894 g Aluminiumoxyd enthielt, liess auf Zusatz einer Spur Schwefelsäure 0.0486 g Aluminiumoxyd, mithin 25.6 pCt. der Gesammtmenge der Thonerde ausfallen.

Ferner habe ich in Lehrbüchern erwähnt gefunden, dass die Löslichkeit des Thonerdehydrates in Säuren durch längeres Stehen unter ammoniakalischem Wasser vermindert wird, nicht jedoch die Beobachtung, dass wässerige Aluminiumchloridlösungen, welche aus Salzsäure und Thonerdehydrat bereitet sind, welches längere Zeit unter ammoniakalischem Wasser gestanden hat, in stärkerem Maasse durch Schwefelsäure coagulirt werden, als solche, welche aus (mit Ammoniak) frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd bereitet worden sind.

In der folgenden Tabelle sind einige diesbezügliche Data niedergelegt.

Aluminiumchloridlösung aus frisch gefälltem Thonerdehydrat dargestellt und Spuren Schwefelsäure.

	Basicität der Lösung	Niederschlag durch Spur Schwefelsäure betrug pCt. der Gesammtmenge Thonerde
I.	1 Mol. Thonerde : 1.6 Mol. Salzsäure	65.1 pCt.
II.	1 Mol. Thonerde : 5.2 Mol. Salzsäure	18.0 »

Aluminiumchloridlösung, aus vor längerer Zeit gefälltem Thonerdehydrat dargestellt, und Spuren Schwefelsäure.

	Basicität der Lösung	Niederschlag durch Spur Schwefelsäure betrug pCt. der Gesammtmenge Al_2O_3	Anzahl der Tage, welche das Thonerdehydrat nach Fällung mit Ammoniak unter Wasser gestanden
I.	1 Mol. Thonerde : 1.7 Mol. Salzsäure	75.3 pCt.	5
II.	1 Mol. Thonerde : 4.9 Mol. Salzsäure	80.3 »	24
III.	1 Mol. Thonerde : 5.1 Mol. Salzsäure	75.9 »	12

In allen Fällen war die Concentration der Lösungen dieselbe.

195. Angelo Angeli: Ueber die Condensationsproducte des α-Acetylpyrrols mit dem Benzil.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem wurde von G. Magnanini[1]) und von mir gezeigt, dass das nadelförmige Oxylepiden Zinin's als ein γ-Diketon, und zwar als Dibenzoylstilben betrachtet werden muss; in neuerer Zeit sind die mit dem nadelförmigen Oxylepiden isomeren Verbindungen durch Japp und Klingemann[2]) näher untersucht worden, und diese Forscher haben ferner nachgewiesen, dass durch Condensation der α-Diketone mit Ketonen der aliphatischen und aromatischen Reihe Verbindungen entstehen, welche mit den Oxylepidenen nahe verwandt sind.

Unter diesen Umständen schien es mir nicht ohne Interesse, das Verhalten der Pyrrolketone in dieser Hinsicht zu untersuchen, und es hat sich bald herausgestellt, dass das Pyrrylmethylketon mit Leichtigkeit mit Benzil Condensationsproducte liefert.

Wird ein inniges Gemenge gleicher Molekeln von α-Acetylpyrrol und Benzil mit concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich die Lauge dunkelgelb, die gebildeten Reactionsproducte werden jedoch dabei nicht vollständig in Lösung gebracht. Es bleibt vielmehr beim Filtriren der erkalteten Flüssigkeit eine fast schwarze Krystallmasse zurück, die sich unter Anwendung von Thierkohle durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol leicht reinigen lässt. Der neue Körper stellt gelbe, glänzende Krystallblättchen dar, die bei 184° schmelzen und nach der Formel $C_{20}H_{15}NO_2$ zusammengesetzt sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{15}NO_2$
C	79.63	79.73 pCt.
H	5.23	4.99 »

In der alkalischen Lösung ist ein zweiter Körper enthalten, welcher sich daraus nach längerem Stehen als Kalisalz in fast farblosen Nädelchen ausscheidet. Ohne darauf zu achten, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und die dabei erhaltene weisse Fällung erst aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisirt. Die neue Säure hält Benzol hartnäckig zurück und es ist deshalb zu empfehlen, zum Schlusse noch einmal Alkohol als Lösungsmittel zu verwenden. Die analysenreine Verbindung bildet in Wasser fast unlösliche, in Alkohol und Benzol leichter lösliche, farblose, harte Krystalle, welche bei 216° schmelzen und die durch die folgende Formel ausgedrückte Zusammensetzung besitzen.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 853.
[2]) Diese Berichte XXII, 2880.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}NO_3$
C	75.42	75.23 pCt.
H	5.75	5.64 »
N	4.56	4.39 »

Die so erhaltene Verbindung zersetzt kohlensaure Salze und giebt deutliche saure Reaction auf Lakmuspapier.

Das Silbersalz [$C_{20}H_{16}AgNO_3$] ist eine lichtgelbe Fällung, die aus der ammoniakalischen Säurelösung durch Silbernitrat erhalten wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}AgNO_3$
Ag	25.20	25.35 pCt.

Das α-Acetylpyrrol liefert somit bei der Condensation mit Benzil in Gegenwart von Aetzkali zwei Verbindungen, welche sich von einander durch den Gehalt einer Molekel Wasser unterscheiden. Die erstere Verbindung, welche als ein Anhydrid der zweiten zu betrachten ist, entsteht nach der folgenden Gleichung:

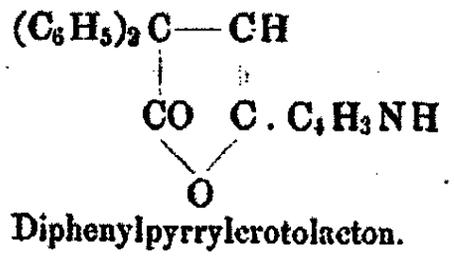
$$\underset{\text{Benzil}}{C_{14}H_{10}O_2} + \underset{\text{Pyrrylmethylketon}}{C_6H_7NO} = H_2O + C_{20}H_{15}NO_2,$$

wird dann zum Theil durch das Aetzkali verseift und in das Kalisalz der zweiten sauren Substanz verwandelt:

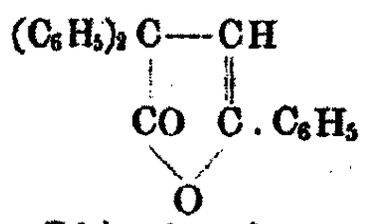
$$C_{20}H_{15}NO_2 + KOH = C_{20}H_{16}KNO_3.$$

Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht die Thatsache, dass der neutrale Körper durch Erwärmen mit Aetzkali in die bei 216° schmelzende Säure übergeführt werden kann.

Die Constitution der beschriebenen Verbindungen lässt sich leicht aus der Analogie mit den aus Benzil und Acetophenon erhaltenen Körpern ableiten. Die gelbe Verbindung entspricht dem von Japp und Miller[1]) dargestellten Triphenylcrotolacton und ist demnach als Diphenylpyrrylcrotolacton aufzufassen:

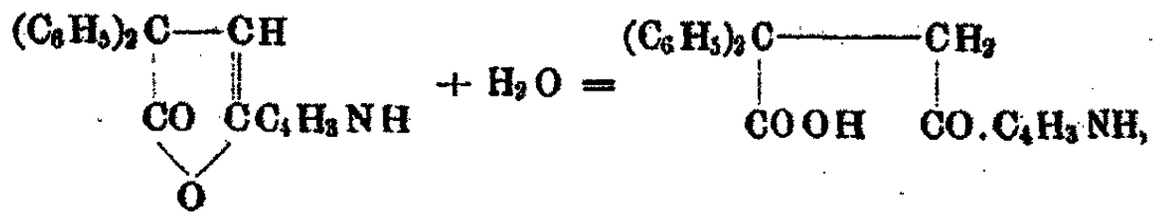


Diphenylpyrrylcrotolacton.



Triphenylcrotolacton.

Durch Einwirkung des Aetzkalis geht sie dann in die α-Diphenyl-β-pyrroylpropionsäure über:



[1]) Diese Berichte XVIII, 179.

welche der α-Diphenyl-β-benzoylpropionsäure und fernerhin der Oxylepidensäure Zinin's entspricht. Die Gegenwart des freien Pyrroliminwasserstoffs in der gelben lactonartigen Verbindung wird durch ihre Fähigkeit, eine Silberverbindung zu bilden, bestätigt.

Die zwischen Benzil und Acetylpyrrol stattfindende Reaction ist somit nicht vollständig der Einwirkung des ersteren auf Acetophenon vergleichbar. Im letzteren Falle entsteht zunächst das $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = CH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5.CO \quad CO.C_6H_5, \end{array}$$

welches aber durch blosses Erhitzen in das obenerwähnte Triphenylcrotolacton übergeht. Beim Pyrrylmethylketon entsteht dagegen sofort die lactonartige Verbindung, welche durch die Aetzalkalien, ebenso wie das Triphenylcrotolacton, in die entsprechende Säure übergeführt wird.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass sich das Pyrrylmethylketon mit Leichtigkeit mit Säureestern condensiren lässt. Oxalsäurediäthylester giebt damit, wie ich gefunden habe, den Aethylester der Pyrroylbrenztraubensäure,

$$C_4H_3NH.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5,$$

welcher gelbliche, bei 123° schmelzende Krystallblätter bildet, und daneben entsteht ein in goldgelben Nadeln krystallisirender Körper, welchem die Formel

$$C_8H_5NO_3$$

zukommt. — Ich hoffe in Bälde auf diese Substanzen zurückkommen zu können, da ich überhaupt die Condensationsproducte der ketonartigen Pyrrolderivate mit Säureestern seit einiger Zeit zum Gegenstand meiner Untersuchungen gemacht habe.

Bologna. Laboratorium des Prof. G. Ciamician. 20. April 1890.

---

196. Angelo Angeli: Ueber das Dimethyläthylendiamin.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Ladenburg'sche Reductionsverfahren mittelst Natrium und Alkohol ist vor Kurzem von Ciamician und Zanetti[1]) zur Ueberführung der Dioxime in die entsprechenden Diamine verwendet worden. Auf diese Weise haben dieselben aus dem Succindialdoxim das Tetra-

[1]) Diese Berichte XXII, 1968 und 3176.

methylendiamin und aus dem Acetonylacetondioxim das von J. Tafel entdeckte $\alpha\alpha'$-Dimethyltetramethylendiamin erhalten. Im Besitze einer grösseren Menge Diacetyls habe ich versucht, ob auch die α-Diketondioxime in die entsprechenden Diamine verwandelt werden könnten.

Zu diesem Zwecke habe ich je 1 g des nach R. Fittig's [1]) Vorschrift bereiteten Diacetyldioxims in eitelalkoholischer Lösung (70 ccm) mit Natrium, auf dem Wasserbad, bis zur Sättigung behandelt. Durch Destillation der mit Wasser versetzten Reactionsmasse erhält man eine stark alkalische Lösung, welche ein krystallinisches, zerfliessliches Chlorhydrat liefert. Ich habe zwar die freie Base noch nicht eingehender untersucht; die folgenden Analysen des Golddoppelsalzes und des Oxalates beweisen jedoch zur Genüge, dass wirklich die erwartete Verbindung, das Dimethyläthylendiamin vorliegt.

Das Chloroaurat ($C_4H_{12}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3$) bildet orangegelbe, in Wasser nicht sehr lösliche Krystalle, welche bei 238° schmelzen und nach dem Trocknen im Vacuum bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{14}N_2(AuCl_4)_2$
C	6.45	6.25 pCt.
H	2.37	1.82 »
Au	50.97	51.24 »

Das neutrale Oxalat erhält man durch Eindampfen der mit Oxalsäure genau neutralisirten, wässerigen Lösung der Base. Das Salz wurde durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Eitelalkohol, worin es nahezu unlöslich ist, gereinigt.

Es bildet kleine, weisse Kryställchen, welche sich bei 235° gelb färben und bei 237.5 bis 238° unter Zersetzung schmelzen. Bei 100° getrocknet lieferte es die folgenden Werthe:

	Gefunden		Ber. für $C_4H_{12}N_2(COOH)_2$
C	40.10	40.25	40.45 pCt.
H	8.35	8.12	7.86 »
N	—	15.88	15.73 »

Die Entstehung der Base aus dem Diacetyldioxim lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{matrix} CH_3.CNOH \\ | \\ CH_3.CNOH \end{matrix} + 4H_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.NH_2 \\ | \\ CH_3.CH.NH_2 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Ich beabsichtige die Untersuchung des Dimethyläthylendiamins fortzusetzen, um namentlich daraus die entsprechende Iminbase dar-

[1]) Diese Berichte XX, 3179.

zustellen. Es wird ferner nicht ohne Interesse sein, nachzusehen, ob das Diamin (oder seine Salze) in verschiedenen geometrisch-isomeren Formen auftreten kann, da es zwei gleichwerthige asymmetrische Kohlenstoffatome enthält.

Bologna. Laboratorium des Prof. G. Ciamician, 20. April 1890.

197. C. Zatti und A. Ferratini: Ueber die Acetylderivate des Indols.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Obwohl die Acetylindole schon öfters untersucht worden sind, so ist doch das dem *n*-Acetylpyrrol entsprechende *n*-Acetylindol, $C_6H_4\begin{cases}CH\\ \\ CH\\ NCOCH_3\end{cases}$, bis jetzt übersehen worden. Im Besitze einer grösseren Menge aus *α*-Indolcarbonsäure[1]) bereiteten Indols haben wir die Versuche wiederholt und es ist uns gelungen, die gesuchte Verbindung aufzufinden.

Wenn man das in üblicher Weise bereitete Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Indol durch Destillation im Vacuum vom überschüssigen Anhydrid befreit und dann im Dampfstrom destillirt, so erhält man eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden kann. Zur vollkommenen Trennung dieses Körpers von den anderen festen und minder flüchtigen Acetylindolen haben wir die Dampfdestillation des übergegangenen Oeles wiederholt, das letztere, durch Ausäthern, vom Wasser getrennt und nach dem Trocknen unter vermindertem Drucke destillirt. Es siedet bei einem Drucke von circa 14 mm bei 152—153°. Seine Dämpfe zeigen die Fichtenspanreaction und haben einen schwachen an die übrigen Acetylderivate des Indols und des Pyrrols erinnernden Geruch.

Da es selbst bei stark vermindertem Drucke nicht ganz ohne Zersetzung siedet, so haben wir bei der Analyse nicht sehr scharfe Zahlen erhalten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_9NO$
C	76.35	76.09	75.47 pCt.
H	5.83	5.95	5.66 »

[1]) Diese Berichte XXII, 1976.

Sein Verhalten gegen siedende Alkalien bewies jedoch zur Genüge, dass die gesuchte Verbindung vorlag. Kocht man nämlich das *n*-Acetylindol mit mässig starker Kalilauge, so scheidet sich Indol aus, welches an seinem Schmelzpunkt erkannt wurde, und in der alkalischen Flüssigkeit kann man mit Leichtigkeit die Gegenwart von Essigsäure nachweisen.

Die ursprüngliche, durch Dampfdestillation vom *n*-Acetylindol befreite, wässerige Lösung giebt beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung, welche die beiden schon bekannten Acetylindole in fast gleichen Mengen enthält. Dieser Befund schien uns etwas befremdend, da es bekannt ist[1]), dass die ursprüngliche Reactionsmasse, bei Verarbeitung mit wasserfreien Lösungsmitteln, fast ausschliesslich das *β*-*n*-Diacetylindol liefert. Zur Aufklärung dieser Beobachtungen haben wir das reine *β*-*n*-Diacetylindol längere Zeit mit Wasser am Rückflusskühler gekocht und haben gefunden, dass nicht nur kohlensaure Alkalien, sondern auch Wasser die am Stickstoff gefundene Acetylgruppe abspaltet und das *β*-*n*-Diacetylindol in das *β*-Acetylindol verwandelt. Wir glauben aus unseren Versuchen den Schluss ziehen zu können, dass bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Indol nur *β*-*n*-Diacetylindol und *n*-Acetylindol gebildet werden; bei Anwendung wasserhaltiger Lösungsmittel wird das erstere zum Theil in *β*-Acetylindol verwandelt, welches deshalb unter den Reactionsproducten zuweilen angetroffen wird. Es ist vielleicht möglich, dass ähnliche Verhältnisse auch bei der Acetylirung des Pyrrols obwalten, und dass man bis jetzt das *α*-*n*-Diacetylpyrrol nur deshalb noch nicht erhalten hat, weil dieser Körper noch leichter als das entsprechende Indolderivat durch kochendes Wasser zerlegt wird.

Wir stellen, der leichteren Uebersicht halber, die bis jetzt bekannt gewordenen Acetylderivate des Indols in der folgenden Tabelle zusammen:

	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Verhalten.
β-Acetylindol . . .	190—191°	—	Wird weder von Wasser noch von Alkalien zerlegt.
β-*n*-Diacetylindol .	150—151°	—	Liefert durch Kochen mit Alkalien oder mit Wasser das *β*-Acetylindol.
n-Acetylindol . . .	flüssig	152—153° bei 14 mm	Wird beim Kochen mit Kalilauge in Indol und Essigsäure gespalten.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir das *β*-Acetylindol durch Kochen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Kalilauge zu condensiren

[1]) Diese Berichte XXII, 1978.

versucht haben. Die Vereinigung der beiden Körper geht mit ziemlicher Leichtigkeit vor sich, und aus der erkalteten, festen Reactionsmasse, die von der wässerigen Lauge durch Filtration gesondert wird, erhält man durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gelbe, glänzende Blättchen, die bei 229—231° schmelzen. Dieselben stellen das β-Cinnamylindol dar, welches vollkommen der analogen aus dem α-Acetylpyrrol gewonnenen Verbindung entspricht. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung der neuen Verbindung:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO$
C	82.63	82.59 pCt.
H	5.63	6.26 »

Wir haben auch versucht, das β-Acetylindol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine der Pyrrylglyoxylsäure entsprechende Ketonsäure überzuführen, doch sind unsere Versuche bis jetzt erfolglos geblieben.

Bologna, den 20. April 1890. Laborat. des Prof. G. Ciamician.

---

198. L. Spiegel: Zur Salpetersäurebestimmung nach Schulze-Tiemann.

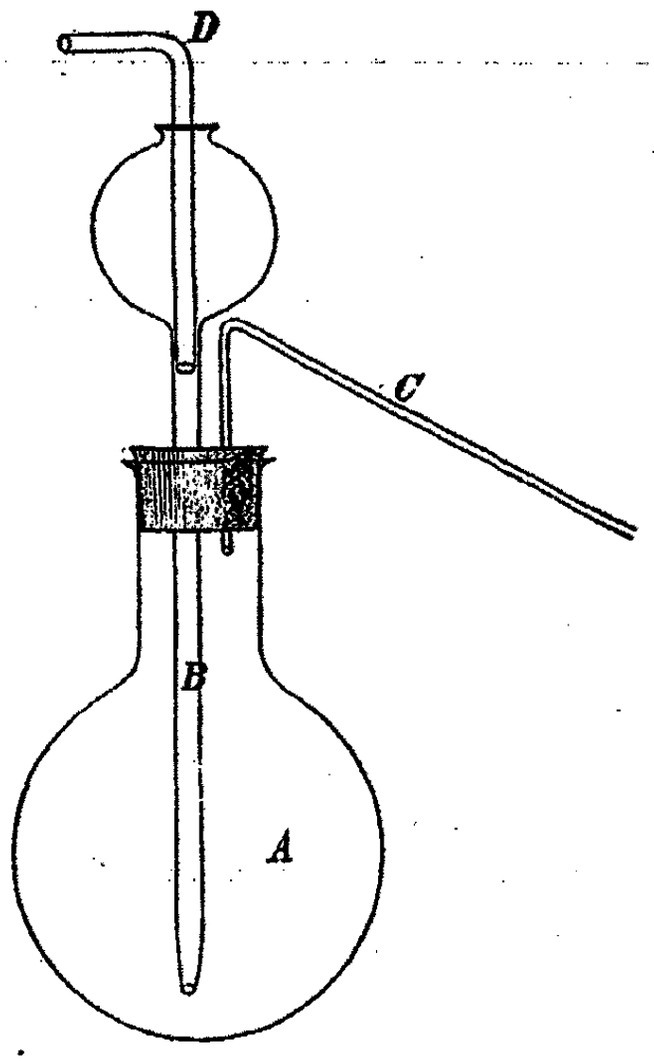
(Eingegangen am 28. April.)

In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Abhandlung über die Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser[1]) habe ich bei Besprechung des Schulze-Tiemann'schen Verfahrens ziffermässig nachgewiesen, dass genaue Resultate mit demselben nur dann zu erzielen sind, wenn gegen Ende des Processes das im Zersetzungskolben befindliche Gas durch einen Kohlensäurestrom verdrängt wird. Die dort angeführten Versuche ergaben, dass ein Fehler von mindestens 3 pCt. der wirklich vorhandenen Salpetersäure die Folge ist, wenn nach Tiemann's Vorschrift gearbeitet wird, und dass der Fehler sich noch vergrössert, wenn eine andere, im entgegengesetzten Sinne wirkende Fehlerquelle, nämlich der Luftgehalt der anzuwendenden Agentien, vermieden wird. Hr. Tiemann hat sich in der neuen Auflage seiner »Wasseruntersuchung« über die in dieser Beziehung mehrfach gemachten Vorschläge hinweggesetzt mit der durch Versuchszahlen leider nicht belegten Behauptung, er habe ebenso gute Resultate durch nochmalige

[1]) Zeitschr. für Hygiene 1887, 163.

Herstellung eines partiellen Vacuums im Zersetzungsgefäss erhalten. Er führt gegen die Verwendung der Kohlensäure in erster Linie an, dass dieselbe nicht hinreichend luftfrei zu erhalten sei. Dieser Einwand ist indessen nicht stichhaltig. Ich habe bei Verwendung von kleinen Marmorstücken, die vor der Einfüllung in den Kipp'schen Apparat einige Zeit in warmem Wasser lagen, einen Strom erhalten, der in 30 Minuten ziemlich starken Ganges nur eine kaum merkbare Spur unabsorbirten Gases im mit Kalilauge gefüllten Messrohr hinterliess, für den vorliegenden Zweck also genügende Reinheit besitzt.

Begründeter ist der Einwand, dass die Anwendung von Kohlensäure die Einschaltung eines neuen Zuleitungsrohres erfordere und die Construction des Zersetzungskolbens dadurch complicirt werde. Aber dieses Hinderniss ist natürlich leicht zu beseitigen, und ich glaube durch den hier beschriebenen Apparat das von Tiemann empfohlene Verfahren an Einfachheit nicht nur zu erreichen, sondern auch insofern zu übertreffen, als bei seiner Anwendung die Herstellung eines luftverdünnten Raumes entbehrlich wird.



A ist ein Rundkolben von dem üblichen Inhalt (150 ccm), in welchen mittelst gut eingepassten doppelt durchbohrten Gummistopfens das Zuleitungsrohr *B* und das mit dem gewöhnlichen Entbindungsstück zu verbindende Abzugsrohr *C* eingesetzt sind. *B* endigt etwa 2 cm über dem Boden von *A* und läuft nach oben in eine kugelförmige Erweiterung von etwa 50 ccm Inhalt aus. An der Ansatzstelle der letzteren ist das Gasleitungsrohr *D* eingeschliffen, welches mit dem Kohlensäureapparat in Verbindung gesetzt wird.

Nachdem der Kolben mit der zu untersuchenden Lösung beschickt ist, wird durch *D* Kohlensäure eingeleitet und gleichzeitig zum mässigen Sieden erhitzt, bis das durch *C* entweichende Gas sich luftfrei erweist, was durch einen Versuch mittelst mit Kalilauge gefüllten Reagensglases constatirt werden kann. Es wird nun das Messrohr über das

Entbindungsstück gestülpt; dann werden in die Erweiterung von *B* 20 ccm frisch bereiteter und ausgekochter Eisenchlorürlösung gebracht und durch Lüften von *D* einfliessen gelassen; auf dieselbe Weise werden 40 ccm concentrirter ausgekochter Salzsäure nachgeschickt. Sobald die Flüssigkeit im Kolben wieder ins Sieden gelangt ist, wird der Kohlensäurestrom abgestellt und erst gegen Ende der Operation, wenn der Kolbeninhalt fest zu werden beginnt, wieder angelassen.

Bei Anwendung dieses Apparates, wie überhaupt des Kohlensäurestromes, darf man natürlich nicht mehr unausgekochte Agentien in das Entwicklungsgefäss hineinbringen, wie es jetzt zum Ausgleich anderer Fehler willkommen zu sein scheint[1]). Man wird sich aber leicht überzeugen, dass bei Beobachtung dieser Cautelen das in der jetzigen Gestalt gewiss einfache Verfahren zuverlässigere Resultate ergiebt als irgend ein anderes. Ich hoffe, dass auch Hr. Prof. Tiemann dazu gelangen wird, bei der nächsten Auflage des mit Recht beliebten Buches die kleine Verbesserung seines Verfahrens als solche anzuerkennen.

Breslau, im April 1890.

---

199. H. Sachse: Ueber die geometrischen Isomerien der Hexamethylenderivate.

(Eingegangen am 12. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich hat A. v. Baeyer gefunden, dass die Hexahydromellithsäure[2]) und ebenso die Hexahydroterephtalsäure[3]) in zwei Modificationen auftreten, und eine Hypothese aufgestellt, nach welcher jene beiden Modificationen als geometrisch isomer zu betrachten sind. Dabei wird die von ihm beobachtete Umwandlung der »maleïnoiden« Form in die »fumaroide« in folgender Weise gedeutet:

»Die Beständigkeit der Gruppirung der vier mit einem Kohlenstoffatome verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrisch isomeren Verbindungen möglich macht, hört bekanntlich in der Wärme auf. Dasselbe findet nun bei jedem chemischen Eingriff statt, welcher am asymmetrischen Kohlenstoffatom selbst vor sich geht. . . . . Das Erhitzen mit Salzsäure hat einen ähnlichen Erfolg.«

---

[1]) Tiemann-Gaertner, Untersuchung des Wassers, pag. 189.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 1.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CCXLVII, 103.

Gegenüber dieser Ansicht muss die Thatsache einiges Bedenken erregen, dass die maleïnoide Hexahydromellithsäure unter Anderem beim längeren Aufbewahren, also schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne dass ein chemischer Eingriff stattfindet, in die fumaroide übergeht. Dieses Verhalten würde demnach dem Le Bel-van 't Hoff'schen Gesetze widersprechen, welches A. v. Baeyer[1]) selbst in folgender Weise formulirt hat: »Die mit den vier Valenzen (des Kohlenstoffatoms) verbundenen Atome oder Gruppen können nicht ohne weiteres ihre Plätze untereinander austauschen.«

Auch ist einigermaassen auffallend, dass bei jenem allmählichen Uebergange keines der übrigen nach jener Hypothese möglichen Isomeren beobachtet worden ist, die ihrer Beständigkeit nach zwischen die beiden bekannten Modificationen zu stehen kämen.

Mag diesem zweiten Einwand auch nur eine untergeordnete Bedeutung beigemessen werden, so ist er doch immerhin zu berücksichtigen, sobald jener Erklärung eine andere gegenübergestellt werden kann, gegen welche die angeführten Einwände nicht erhoben werden können.

Diese Erklärung ist übrigens, wie vorausgeschickt sei, unabhängig von jeder Benzolhypothese und gründet sich nur auf die folgenden beiden ziemlich allgemein anerkannten Sätze:

1) Die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms sind vom Mittelpunkte nach den Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet.
2) Zwei durch einfache Bindung verkettete Kohlenstoffatome streben sich so zu lagern, dass die Richtungen der beiden sich bindenden Affinitäten in eine gerade Linie fallen.

Die Prognosen, welche sich aus A. v. Baeyer's Hypothese einerseits und der hier mitzutheilenden andererseits ergeben, stehen in so scharfem Gegensatz, dass die endgültige Entscheidung durch das Experiment in kürzester Zeit zu erwarten sein dürfte.

A. v. Baeyer war bekanntlich einer der Ersten, welche räumliche Vorstellungen auf Moleküle mit ringförmiger Atomgruppirung anwandten, indem er darauf hinwies, dass der Winkel zweier Affinitätsrichtungen im Kohlenstofftetraëder dem Winkel zweier Seiten im regulären Fünfeck sehr nahe kommt, woraus er folgert, dass das Pentamethylen sich am leichtesten unter allen Methylenringen bilden könne.

Dieser Schluss ist aber nur gültig, wenn man voraussetzen darf, dass in allen verglichenen Ringen die Atome (oder deren Schwerpunkte) in einer Ebene liegen, d. h. dass die Lagerung in der Ebene stets diejenige ist, bei welcher der Betrag der Ablenkungen der möglichst geringste ist. Dies ist aber keineswegs immer der Fall, wie aus dem

---

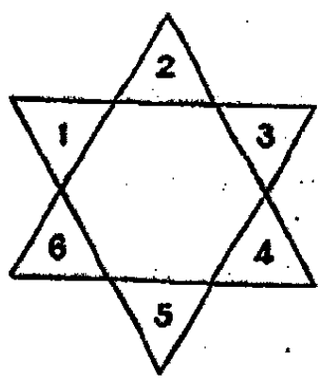
[1]) Diese Berichte XVIII, 2269.

Folgenden hervorgeht. Die einzelnen Ringe sind daher nicht ohne weiteres vergleichbar, sondern werden es erst nach Erledigung der rein mathematischen Vorfrage, welche Lagerung der Kohlenstoffatome sich für jeden einzelnen Ring unter Voraussetzung jener Sätze 1 und 2 als die günstigste in dem soeben bezeichneten Sinne ergiebt. Diese gesuchte Configuration wollen wir die »normale« nennen.

Die mathematische Behandlung dieser Frage, welche an anderer Stelle der Oeffentlichkeit übergeben werden soll, ergiebt, dass für das Tri-, Tetra- und Pentamethylen A. v. Baeyer's Annahme der Lagerung in einer Ebene berechtigt, dagegen für alle Ringe mit höherer Anzahl der Kohlenstoffatome nicht zulässig ist, und dass nicht der fünfgliederige, sondern der sechsgliederige Methylenring derjenige ist, dessen Bildung am leichtesten erfolgen muss. Denn man findet die Abweichung der Atome in der normalen Configuration des Hexamethylens gleich 0°.

Der sechsgliederige Methylenring ist aber noch durch eine andere Eigenthümlichkeit vor denen mit niederer Atomzahl ausgezeichnet. Während nämlich jene nur eine normale Configuration besitzen, giebt es für den Hexamethylenring deren zwei. Verbindet man die Schwerpunkte je zweier benachbarter Kohlenstoffatome durch gerade Linien, so erhält man bei jeder beliebigen Lagerung eine ringförmig geschlossene Zickzacklinie. Die Aufgabe, die Lagerung zu finden, bei der die Abweichung der Atome gleich 0° ist, ist gleichbedeutend mit der Forderung, dass die sechs geraden Stücke dieser Zickzacklinie gleich, und alle von je zwei zusammenstossenden Stücken gebildeten Winkel gleich 109° 28′ sein sollen, d. h. gleich dem Winkel zweier Affinitäten im Kohlenstofftetraëder. Aus den Lösungen dieser Aufgabe, welche zu einem System von 3 Gleichungen führt, ergeben sich zwei verschiedene Configurationen. Glücklicherweise haben dieselben gewisse geometrische Eigenschaften, welche eine Veranschaulichung dieser Systeme durch bequem herzustellende Modelle gestatten. Es soll daher statt einer Mittheilung des Resultates in der Form, wie es aus der Rechnung hervorgeht eine Beschreibung jener Modelle gegeben werden.

Fig. 1.



Man kann diese beiden Normalconfigurationen als die symmetrische und unsymmetrische unterscheiden. Die erstere erhält man, wenn man in Fig. 1 die sechs Dreiecke mit passenden regulären Tetraëdern in der Weise besetzt, dass das erste, dritte und fünfte Tetraëder oberhalb der Ebene der Zeichnung, die drei übrigen unterhalb derselben sich befinden.

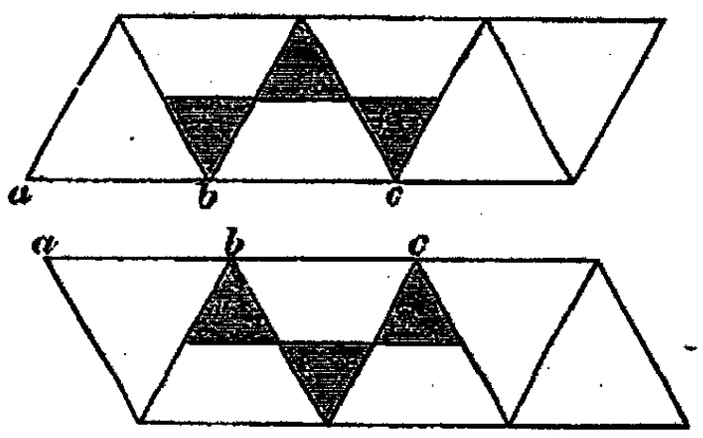
Man erkennt schon beim blossen Anblick dieses Modells, dass thatsächlich in diesem Systeme keine Abweichungen der Atome von

ihrer natürlichen Gleichgewichtslage vorhanden sind. Dasselbe besitzt unter anderem die merkwürdige Eigenschaft, dass die sechs Tetraëder eine solche Lage einnehmen, als ob sie auf sechs Flächen eines Octaëders ruhten [1]). Die Kanten dieses virtuellen Octaëders haben die doppelte Länge der Tetraëderkanten.

Beiläufig sei bemerkt, dass das Hexamethylen durch diese Eigenschaft seiner Normalconfiguration in einen sehr nahen Zusammenhang mit dem von mir früher [2]) aufgestellten Benzolsystem tritt, in welchem ebenfalls die sechs Tetraëder ein Octaëder umgürten. Auf die sich hieraus ergebenden höchst einfachen genetischen Beziehungen zwischen der »secundären« und der »tertiären« Form der sechsgliederigen Ringe kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Die zweite normale Configuration, welche wir die »unsymmetrische« nennen wollen, lässt sich auf folgende Weise durch ein Modell von festem Halt darstellen. Zwei (unvollständige) Octaëdermodelle, die man aus zwei Stücken von beistehender Gestalt (Fig. 2)

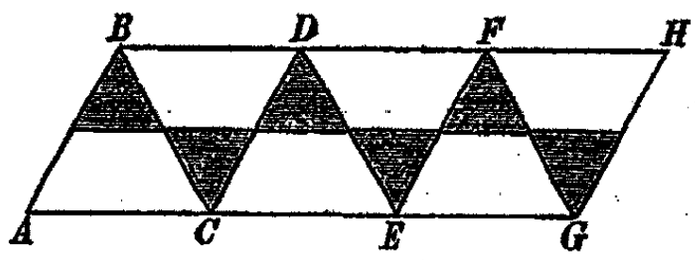
Fig. 2.



in der bereits angegebenen Weise erhält, setzt man so auf einander, dass die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Stellen in einen Punkt

---

[1]) Um sich dies zu veranschaulichen, schneidet man aus Cartonpapier ein Stück von beistehender Gestalt, knickt dasselbe in den Linien BC, CD, DE, EF, FG und bringt AB mit GH zusammen.



Das so entstehende Gebilde ist identisch mit einem Octaëdermodell, an welchem zwei parallele Flächen fehlen. Setzt man nun auf die schraffirten Dreiecke passende reguläre Tetraëder, so erhält man wieder die symmetrische Normalconfiguration.

[2]) Diese Berichte XXI, 2530.

zusammenfallen und besetzt die schraffirten Dreiecke mit passenden regulären Tetraëdern [1]).

In diesem Systeme nehmen zwei in *p*-Stellung befindliche Tetraëder eine andere Lage zu ihren Nachbarn ein, als die vier übrigen. Immerhin ist aber auch hier die Forderung erfüllt, dass keine Abweichungen von der Gleichgewichtslage vorhanden sind.

Man kommt also zu dem Resultat, dass das Hexamethylen in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten könnte. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass möglicherweise die richtende Kraft der Wasserstoffatome nur die symmetrische Configuration zulässt.

Zur Erklärung aller bis jetzt mit Sicherheit constatirten geometrischen Isomerien der Hexamethylenderivate reicht aber schon eine dieser beiden Configurationen allein aus, wie im Folgenden gezeigt wird. In der symmetrischen Normalconfiguration sind die zwölf Wasserstoffatome, welche man sich an den freien Ecken der Tetraëder zu denken hat, auf drei parallele Ebenen vertheilt, deren mittlere die der Zeichnung, Fig. 1, entsprechende ist. Wie man sieht, betheiligen sich die sechs Tetraëder mit je einer Kante an der Bildung eines regulären Sechsecks. Lässt man sich nun jedes Tetraëder um diese betreffende Kante drehen, und zwar die drei »oberen« Tetraëder nach abwärts, die drei »unteren« nach aufwärts, so erhält das ganze System nach einer Drehung jedes Tetraëders um 70°32′ (d. i. die Grösse des Tetraëderkw.) wieder dieselbe Gestalt, wie zu Anfang der Bewegung, obwohl jedes Tetraëder seinen Ort verlassen hat. Die sechs Wasserstoffatome, welche in der mittleren Ebene lagen, sind in die beiden äusseren gewandert und umgekehrt. Da aber alle vertauschten Elemente gleich sind, ist das ganze System unverändert geblieben. Ganz anders verhält es sich, wenn eines der zwölf Wasserstoffatome durch ein anderes Radical ersetzt ist. Vollzieht sich jetzt derselbe Vorgang, so entsteht dadurch eine Configuration, die nicht mehr der früheren gleich ist. Sind endlich mehr als ein Wasserstoffatom ersetzt, so entsteht in gewissen Fällen eine neue Configuration, in anderen dagegen nicht.

Man könnte der Kürze halber die auf diese Weise entstehende neue Form die »inverse« Configuration der ursprünglichen und den Vorgang selbst etwa als »Version« (= Umkehrung) bezeichnen.

Es ist zweitens unmittelbar zu erkennen, dass es nur gewisser Drehungen der Tetraëder bedarf, um von der symmetrischen Normalconfiguration zur unsymmetrischen oder umgekehrt zu gelangen.

---

[1]) Die Octaëder dienen hier wiederum als constructive Hülfsmittel; der letzte Grund für die überall sich zeigende Beziehung dieser Ringe zu octaëdrischen Systemen liegt darin, dass 1) die Summe des Tetraëder- und des Octaëderkantenwinkels 180° beträgt und 2) der Winkel zweier Affinitätsrichtungen im Kohlenstofftetraëder gleich dem Octaëderkw. ist.

Beide Uebergänge haben das gemeinsam, dass sie nicht möglich sind, ohne dass dabei vorübergehend Abweichungen einzelner oder aller Kohlenstoffatome von der Gleichgewichtslage auftreten. Es ist also dabei stets ein gewisser Widerstand zu überwinden[1]).

Bedenkt man nun, dass durch den chemischen Charakter der einzelnen an Stelle von Wasserstoff eintretenden Radicale stets eine richtende Wirkung in dem einen oder anderen Sinne angestrebt wird, so sieht man ein, dass den verschiedenen Systemen eine sehr verschiedene Beständigkeit zukommen kann, und dass vielleicht in vielen Fällen überhaupt nur ein Theil jener nach dem obigen möglichen Systeme existenzfähig ist. Die Configuration, in welcher ein Hexamethylenderivat bei einer bestimmten Bildungsweise auftritt, hängt offenbar erstens ab von der Configuration der Ausgangssubstanz und zweitens von dem Specialcharakter der dem Molekül einverleibten Radicale.

Bei so vollkommen symmetrischem Molekül wie dem der Hexahydromellithsäure wird man bis auf weiteres nur die symmetrische Normalconfiguration zu berücksichtigen haben. Wenn dann in der labilen Form beispielsweise die Carboxyle der Mittelebene angehören (wie es aus unserer Benzolhypothese folgen würde), dann entsteht durch »Version« die Form, in der sämmtliche Carboxyle sich in den beiden äusseren Ebenen, die Wasserstoffatome in der Mittelebene befinden. Obwohl also die Zahl der möglichen isomeren Hexahydromellithsäuren noch grösser als nach A. v. Baeyer erscheint, erkennt man sofort, dass aus einer gegebenen symmetrischen Normalconfiguration immer nur eine neue (symmetrische) entstehen kann.

Für die stabile Form der Hexahydroterephtalsäure dürfte die unsymmetrische Normalconfiguration die wahrscheinlichere sein. Dabei muss es wohl noch dahingestellt bleiben, ob nicht die leichter lösliche Modification ein Gemisch mehrerer geometrisch isomerer Formen ist, da kein Glied der maleïnoiden Reihe in messbaren Krystallen erhalten worden ist. Solange indessen eine weitere Zerlegung nicht gelingt, ist es zweckmässig, diese, sowie alle übrigen bis-

---

[1]) Wie die Rechnung lehrt und ein Versuch mit Kekulé'schen Kugelmodellen bestätigt, besitzt die unsymmetrische Configuration die Eigenthümlichkeit, dass sie ihre Gestalt innerhalb genau bestimmter Grenzen ändern kann, ohne dass dabei Ablenkungen vorkommen. (Für unser Modell wurde die am leichtesten darstellbare Phase gewählt.) Eine der Folgen jener Eigenschaft ist die, dass eine Version, die hier etwa zu definiren wäre als »Umwandlung der gegebenen Gestalt des Kohlenstoffringes in ihr Spiegelbild durch Drehungen der einzelnen Tetraëder«, hier möglich ist, ohne dass Ablenkungen auftreten. Ein Widerstand wäre jedoch trotzdem zu überwinden, wenn gewisse sich anziehende Radicale bei der Version vorübergehend in grössere Entfernungen gerathen.

her bekannten derartigen Isomerien an der bequemeren symmetrischen Configuration zu discutiren. Die Erklärung gestaltet sich also ganz ähnlich, wie bei der Hexahydromellithsäure.

Um die einzelnen Isomeren kurz bezeichnen zu können, empfiehlt es sich, jedem in der Mittelebene befindlichen Radical die Stellungszahl des mit ihm verbundenen Kohlenstoffatoms zu geben, und jedem in einer der äusseren Ebenen befindlichen die nämliche, aber mit einem Strich versehene Zahl. Dann ist z. B.

die maleïnoide Hexahydroterephtalsäure $= C_6H_{10}<^{CO_2H\ (1)}_{CO_2H\ (4)}$

die fumaroide Hexahydroterephtalsäure $= C_6H_{10}<^{CO_2H\ (1')}_{CO_2H\ (4')}$

die dritte möglich erscheinende geometrisch isomere Säure kann weder aus den beiden genannten entstehen, noch sich in dieselben verwandeln. Dieselbe wird nämlich durch die Version nicht geändert:

$$C_6H_{10}<^{CO_2H\ (1)}_{CO_2H\ (4')} = C_6H_{10}<^{CO_2H\ (1')}_{CO_2H\ (4)}.$$

Nach den hier mitgetheilten Vorstellungen haben diese Uebergänge Aehnlichkeit mit der Umwandlung der Maleïnsäure in die Fumarsäure nach der Erklärung von Wislicenus. Die Schwierigkeiten, welche vom Standpunkte A. v. Baeyer's eine Deutung analog der letztgenannten unmöglich machten, sind hier völlig geschwunden.

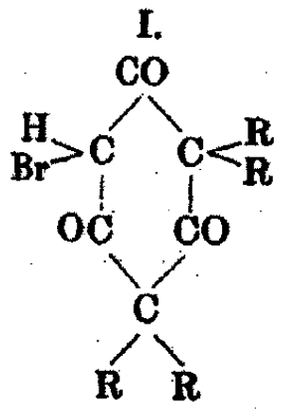
Von beobachteten Isomerien, auf welche die entwickelten Vorstellungen anwendbar sind, seien noch die folgenden erwähnt:

Zwei Benzolhexachloride [1]) entstehen bei der Behandlung von Benzol mit Chlor im Sonnenlichte.

A. Colson [2]) erhielt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hexamethylbenzol mehrere Hexamethylbenzolhexachloride, von denen jedoch nur zwei genügend charakterisirt sind.

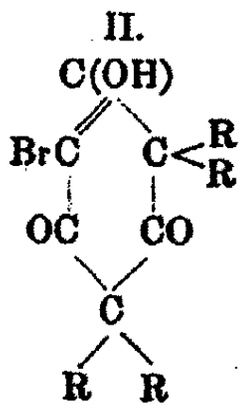
J. Herzig und S. Zeisel [3]) fanden, dass das Bromtetraäthylphloroglucin in zwei isomeren Formen auftritt, von denen jede in die andere unter gewissen Umständen überführbar ist. Auf Grund ihrer Untersuchungen geben sie denselben die folgenden Formeln:

I.



und

II.



[1]) Beilstein, 1888, II, S. 31.
[2]) Diese Berichte XIX, 688 *c*.
[3]) Monatsh. für Chem. X, 9. Heft, S. 735.

Mindestens ebenso wahrscheinlich ist es aber, dass beiden Modificationen die Formel I zukommt und dass die eine aus der anderen durch »Version« entsteht. Diese Ansicht wird gestützt durch die Thatsache, dass beide Isomere in der Kälte nicht gegen Brom reagiren, sowie dadurch, dass das Tetraäthylphloroglucin selbst nur in einer Form auftritt. Ebenso leicht erklärt es sich, dass beide ein und dasselbe Dibromderivat geben.

Zu beachten ist, dass nach A. v. Baeyer's Anschauung auch die Polycarbonsäuren des Tri-, Tetra- und Pentamethylens sich analog der Hexahydroterephtalsäure verhalten müssten, nach den hier mitgetheilten Vorstellungen dagegen eine Umwandlung derselben in isomere Modificationen unter ähnlichen Bedingungen nicht zu erwarten wäre, obwohl zahlreiche Isomere möglich erscheinen.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass nach diesen Anschauungen auch alle Monosubstitutionsproducte des Hexamethylens in mindestens zwei Modificationen vorkommen können, während nach A. v. Baeyer eine Isomerie bei Monoderivaten nicht möglich ist.

Berlin, April 1890.

---

200. M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol.

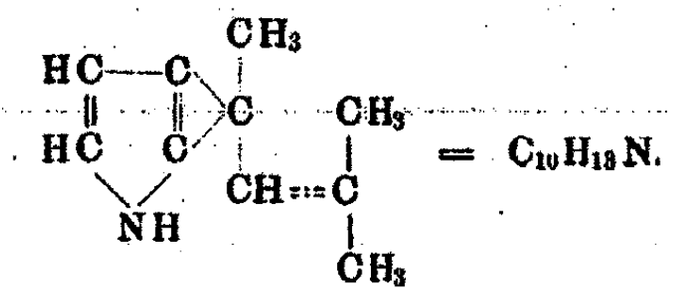
[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

In den früheren in Gemeinschaft mit J. Zimmermann ausgeführten Arbeiten über diesen Gegenstand (diese Berichte XX, 850 und 2449) haben wir uns namentlich mit den Zersetzungsproducten des zuerst von v. Baeyer beobachteten, schön krystallisirenden Condensationsproductes zwischen dem Pyrrol und Aceton beschäftigt, ohne von diesen jedoch einen Rückschluss auf die Constitution des Acetonpyrrols und seine Moleculargrösse ziehen zu können. Um die Letztere festzustellen, habe ich mich der Raoult'schen Methode unter Anwendung des Beckmann'schen Apparates bedient, als Lösungsmittel diente Eisessig; die Bestimmung wird durch die geringe Löslichkeit des Körpers erschwert. Bei einem Procentgehalt von 0.183 wurde eine Erniedrigung von 0.022, bei einem Procentgehalt von 0.319 eine Erniedrigung von 0.035 beobachtet, im ersteren Fall berechnet sich das Moleculargewicht zu 410, im zweiten zu 449. Nach diesen Re-

sultaten dürfte die bisher angenommene Formel für das Acetonpyrrol $C_{14}H_{18}N_2$ zu verdoppeln sein, $C_{28}H_{36}N_{11} = 428$.

Bei der Zersetzung des Acetonpyrrols durch trockene Destillation sind bisher die folgenden Producte nachgewiesen worden: Pyrrol, C_4H_5N, C-Isopropylpyrrol, $C_7H_{11}N$ und ein Pyrrol der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N$ bei etwa 275° siedend. Die der letzteren Verbindung zugeschriebene Constitutionsformel wird durch die in Folgendem zu beschreibenden Versuche sehr unwahrscheinlich, ich glaube vielmehr jetzt, dass man es mit einem Condensationsproduct aus Pyrrol und zwei Molekülen Aceton also mit einem Mesitylpyrrol vielleicht der folgenden Constitution zu thun hat:



$= C_{10}H_{13}N.$

Wir hatten schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass unter den Zersetzungsproducten des Acetonpyrrols noch kohlenstoffreichere Pyrrole vorhanden sein dürften. In der That hatte sich im Laufe der Untersuchung eine grössere Menge eines noch höher siedenden Oeles angesammelt. Der Siedepunkt desselben liegt bei etwa 300 bis 305°. Selbst das frisch destillirte Oel ist stark gelb gefärbt und wird beim Stehen an der Luft sehr bald braun bis schwarz, es ist nur sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtig, zeigt aber sonst alle für die Pyrrole charakteristischen Eigenschaften. Der hohe Siedepunkt erschwert die Reinigung, so dass durch die Elementaranalyse nur wenig befriedigende Resultate erzielt werden konnten, es ging aber aus den Analysen mit Sicherheit hervor, dass man es in der That mit einer kohlenstoffreicheren Substanz zu thun habe. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde nur die Bildung einer ausserordentlich hoch, über 360°, siedenden N-Acetylverbindung nachgewiesen.

Dagegen konnte die Verbindung in der folgenden Weise reducirt und dadurch in eine Base der Zusammensetzung $C_{13}H_{19}N$ übergeführt werden. Man löst das frisch destillirte Oel in etwa dem gleichen Volumen Alkohol auf, fügt dazu etwa das fünffache Volumen mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols und in kleinen Antheilen granulirtes Zinn. Es beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, die man bei gewöhnlicher Temperatur durch allmähliches Zugeben von Zinn und, wenn nöthig, auch von alkoholischer Salzsäure einige Tage gleichmässig unterhält. Die ziemlich dunkel gewordene Lösung wird hierauf in einem starken Wasserdampfstrom destillirt. Zuerst geht der Alkohol, dann sehr langsam unverändertes Oel über, während in dem Kolben

eine gelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sich ein dunkelbraunes Harz abscheidet, zurückbleibt. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit von dem Harz durch ein nasses Filter ab, beim Erkalten scheiden sich dann derbe, wohl ausgebildete Krystalle eines Zinnchlorürdoppelsalzes ab. Dieses Doppelsalz ist sowohl in heissem Wasser, wie auch in Alkohol löslich, krystallisirt aber aus diesen Lösungsmitteln nicht wieder aus. Man kann es in reinem Zustande erhalten, wenn man die erkaltende Flüssigkeit, so lange man noch die Abscheidung von öligen Tröpfchen bemerkt, immer wieder durch ein angefeuchtetes Filter giesst, schliesslich erhält man so beim Erkalten die Krystalle fast weiss, nur mit einem Stich in's Gelbliche, während die darüber stehende Flüssigkeit sich allmählich dunkler färbt. Die abfiltrirten, mit kaltem Wasser gut ausgewaschenen Krystalle werden im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet; am Licht tritt allmählich Braunfärbung ein. Beim Erwärmen bleibt die getrocknete Substanz bis gegen 150° unverändert, färbt sich dann aber dunkler und schmilzt bei 170° zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Nach den Analysen kommt dem Körper die Zusammensetzung

$$C_{13}H_{10}N \,.\, HCl \,.\, SnCl_2$$

zu.

I. Angewandt 0.4720 g, gefunden Kohlensäure 0.6530 g, Wasser 0.2105 g, entsprechend Kohlenstoff 37.73 pCt. und Wasserstoff 4.96 pCt.

II. Angewandt 0.4535 g, gefunden Kohlensäure 0.6304 g, Wasser 0.2055 g, entsprechend Kohlenstoff 37.91 pCt. und Wasserstoff 5.03 pCt.

III. Angewandt 0.6079 g, gefunden 19.4 ccm Stickstoff, t = 16°, B = 766.5, entsprechend 3.75 pCt. Stickstoff.

IV. Angewandt 0.1735 g, gefunden Zinnsäure 0.0734 g, entprechend Zinn 28.75 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{19}N.HCl.SnCl_2$			Gefunden				
Sn	117.8	Cl 35.37	I.	II.	III.	IV.	
C	37.69		37.73	37.91	—	—	pCt.
H	4.83		4.96	5.03	—	—	»
N	3.38		—	—	3.75	—	»
Sn	28.46		—	—	—	28.75	»

Sowohl aus dem Zinnchlorürdoppelsalz, als aus den Mutterlaugen, aus welchen das Salz auskrystallisirte, lässt sich die Base durch Alkali in Freiheit setzen und mit Wasserdampf überdestilliren. Man erhält so ein hellgelb gefärbtes Oel von nicht sehr intensivem aber charakteristischem Geruch. Die alkoholische Lösung zeigt schwach alkalische Reaction. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand mit ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt. Beim Eindampfen scheiden sich aus dem Filtrat anfangs noch stark braun gefärbte Krystallkrusten ab, die sich aber, da sie in kaltem Wasser schwer, in heissem da-

gegen leicht löslich sind, bald vollkommen reinigen lassen. Aus Wasser erhält man derbe Krystalle oder dicke Nadeln, aus Alkohol, in welchem die Substanz namentlich in der Wärme leicht löslich ist, dünne Krystallnadeln, die bei 227—228° unzersetzt schmelzen. Durch die Analysen wurde die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}N$. HCl festgestellt.

I. Angewandt 0.2131 g, gefunden Kohlensäure 0.5359 g, Wasser 0.1782 g, entsprechend Kohlenstoff 68.59 pCt., Wasserstoff 9.29 pCt.

II. Angewandt 0.1624 g, gefunden Kohlensäure 0.4106 g, Wasser 0.1372 g, entsprechend Kohlenstoff 68.95 pCt., Wasserstoff 9.39 pCt.

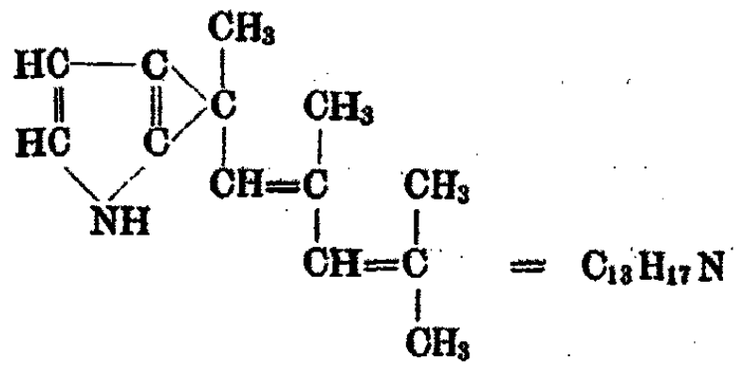
	Ber. für $C_{13}H_{19}N$. HCl	Gefunden I.	II.	
C	69.22	68.59	68.95	pCt.
H	8.87	9.29	9.39	»

Sowohl mit Platinchlorid, als auch mit Goldchlorid werden aus der wässrigen Lösung des Salzes hellgelbe Doppelsalze gefällt, das erstere zersetzt sich nach kurzer Zeit, das zweite augenblicklich unter Abscheidung von Platin bezw. Gold. Die aus dem reinen salzsauren Salz dargestellte freie Base stellt ein gelblich gefärbtes Oel dar, leichter als Wasser und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, es lässt sich unzersetzt destilliren.

Der Siedepunkt liegt bei 274°. Derselbe wurde nach dem Verfahren für kleine Flüssigkeitsmengen von A. Siwoloboff[1]) bestimmt. Dasselbe giebt, wie ich mich mit einer Reihe verschiedener Substanzen überzeugt habe, überraschend genaue Resultate, sodass es für Substanzen, die nicht in grösserer Menge zur Verfügung stehen, nur dringend empfohlen werden kann.

Wird die freie Base mit verdünnter Salzsäure übergossen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei compacter Krystalle des salzsauren Salzes.

Aus der Zusammensetzung der beschriebenen Base $C_{13}H_{19}N$ kann man einen Schluss ziehen auf die Zusammensetzung des Pyrrols, aus welchem sie entsteht. Offenbar hat das Letztere die Zusammensetzung $C_{13}H_{17}N$ und ist aufzufassen als Phoronpyrrol, dem man vorläufig wohl die folgende Formel zuertheilen kann:



$= C_{13}H_{17}N$

[1]) Diese Berichte XIX, 795.

Durch Reduction würde daraus unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome ein Phoronpyrrolin, $C_{13}H_{19}N$, entstehen; die vorstehend beschriebenen Versuche stehen mit dieser Auffassung im Einklang.

Auch das Mesitylpyrrol, $C_{10}H_{13}N$, läßt sich in gleicher Weise reduciren. Ich verfügte nur noch über eine geringe Menge dieser Verbindung, so dass ich, da das salzsaure Salz der entstehenden Base an der Luft zerfliesst, dasselbe auch kein krystallisirendes Zinnchlorürdoppelsalz bildet, sie vorläufig nicht in analysenreinem Zustande gewinnen konnte. Das Platin- und das Golddoppelsalz sind nur wenig beständiger als die entsprechenden Verbindungen des Phoronpyrrolins und konnten deshalb ebensowenig in reinem Zustande gewonnen werden.

Ich glaube, dass die oben beschriebene Reductionsmethode sich auch auf andere höhere Pyrrole anwenden lassen wird, wenigstens konnte aus dem synthetischen C-Aethylpyrrol eine wohl charakterisirte Base, wahrscheinlich das entsprechende Aethylpyrrolin, erhalten werden. Die Ausbeute war aber wegen der eintretenden starken Verharzung wenig befriedigend, so dass es noch zweifelhaft erscheint, ob man nicht bei Anwendung von Zink und Essigsäure, wie seiner Zeit von Ciamician und mir das Pyrrol zu Pyrrolin reducirt wurde (diese Berichte XVI, 1536) bessere Resultate erreicht. Mit dahin zielenden Versuchen, die sich auch auf die Darstellung der höheren Pyrrolidine erstrecken sollen, bin ich beschäftigt.

---

201. Eug. Lellmann und Harald Boye: Ueber die Bildung von Farbstoffen aus Tetrahydrochinolin.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

Unlängst hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Geller[1]) gezeigt, dass das *p*-Amidophenylpiperidin die sämmtlichen Farbenreactionen des *p*-Amidodimethylanilins und seiner Homologen liefert. Man konnte sich die erwähnte Piperidinbase entstanden denken aus dem Amidoäthylpropylanilin vermöge einer durch die beiden Alkylreste vermittelten Ringbildung:

$$NH_2C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CH_3\\CH_2CH_2CH_3\end{matrix} \qquad NH_2C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

[1]) Lellmann und Geller, diese Berichte XXI, 2287.

Dieser Ringschluss hatte mithin die farbstoffbildenden Eigenschaften nicht aufgehoben.

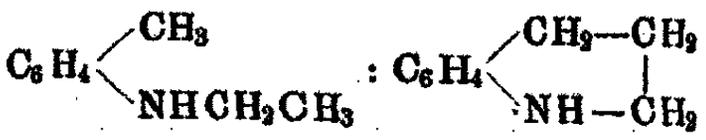
In der weiteren Verfolgung dieser Idee sind dann im hiesigen Institute Versuche von Hrn. Schleich begonnen und von Hrn. Mack fortgeführt worden, um zu prüfen, in wie weit das *p*-Diamidodiphenylpiperazin die Eigenschaften eines *p*-Diamines besitzt. Diese Piperazinverbindung konnte man, wie ein Blick auf die nachstehende Formel lehrt,

$$NH_2C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{matrix}>NC_6H_4NH_2$$

in der Weise entstanden denken, dass durch die vier Methylgruppen zweier Moleküle Amidodimethylanilin in ähnlicher Weise wie oben unter Austritt von Wasserstoff ein Ring gebildet worden wäre. Ohne auf die Resultate dieser Untersuchung, die später veröffentlicht werden sollen, jetzt näher einzugehen, soll hier nur soviel mitgetheilt werden, dass diese Piperazinbase sehr wohl der Farbstoffbildung fähig ist, dass aber, entgegen früheren Erwartungen, nur der eine Flügel derselben sich der Oxydation zugänglich zu erweisen scheint.

In den beiden erwähnten Fällen musste die Ringschliessung als durch die am Stickstoff haftenden Alkylgruppen bewirkt angesehen werden, während in dem nun zu besprechenden Beispiele die eine Alkylgruppe am aromatischen Kerne sich befindet.

Denkt man sich im Monoäthylorthotoluidin, welches bei der Oxydation neben einem *p*-Diamin ganz wie das Dimethylanilin Farbstoffe liefert, durch Austritt von 2 H einen Ringschluss zwischen den beiden Alkylresten bewirkt, so resultirt Tetrahydrochinolin:



und diese Ableitung erweckte die Vermuthung, dass das Tetrahydrochinolin in ähnlicher Weise wie das Dimethylanilin zu Farbstoffreactionen sich verwenden lassen würde. Wir wurden in dieser Annahme noch bestärkt einmal durch die Angaben von Königs und Feer[1]), welche erkannt hatten, dass das tertiäre Methyltetrahydrochinolin sich ähnlich gegen Benzotrichlorid wie Dimethylanilin verhalte, und ferner durch die Beobachtungen Einhorn's[2]), dass nämlich aus Benzaldehyd und Tetrahydrochinolin eine dem Leukomalachitgrün sich ähnlich verhaltende Substanz gewonnen werden kann.

Unsere Versuche, welche alsbald die Richtigkeit obiger Vermuthung ergaben und sich wesentlich auf die Bildung von Indaminen

---

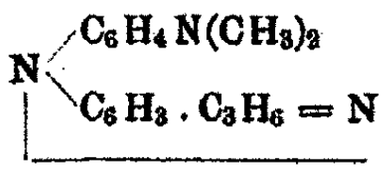
[1]) Diese Berichte XVIII, 2389.

[2]) Diese Berichte XIX, 1243.

und Azoderivaten aus dem Tetrahydrochinolin erstrecken, sollen, obwohl sie noch nicht völlig abgeschlossen sind, vorläufig mitgetheilt werden, da wir aus dem soeben in unseren Besitz gelangten Heft der Annalen der Chemie (257, I) ersehen, dass auch Bamberger sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt.

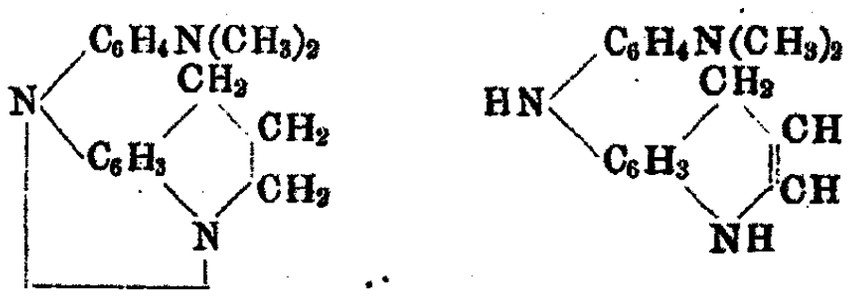
Versetzt man eine gekühlte Lösung von gleichen Molekülen salzsauren Tetrahydrochinolins und salzsauren Amidodimethylanilins mit der theoretischen Quantität Kaliumdichromatlösung (entsprechend zwei Atomen Sauerstoff), so erhält man eine intensiv grüne Flüssigkeit; dieselbe entsteht auch allmählich, wenn man moleculare Mengen salzsaures Nitrosodimethylanilin und salzsaures Tetrahydrochinolin in wässeriger Lösung stehen lässt, schneller bei gelinder Erwärmung.

In beiden Fällen wird ein Indamin erzeugt, dem man wohl ohne Bedenken die Formel



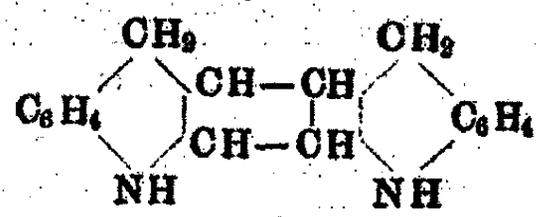
wird zuschreiben dürfen; die Substanz besitzt ganz das den Indaminen eigene Verhalten gegen Säuren und Alkalien.

In einem Punkte zeigt die Verbindung aber eigenthümliche Erscheinungen; sie geht durch intramoleculare Reduction in eine Leukobase über, denn lässt man die Lösung des Indamins stehen, so beginnt das Grün allmählich schwächer zu werden und nach 1—2 Stunden ist in der Regel die Entfärbung eine völlige. Schneller erfolgt die Veränderung bei Zufuhr von Wärme. Wir sind geneigt, den Vorgang in der Weise zu erklären, dass aus dem hydrirten Pyridinringe des Tetrahydrochinolylrestes zwei Wasserstoffatome austreten und durch ihre Einwirkung auf die chromophore Gruppe eine Leukobase erzeugen, so dass wir also folgenden Uebergang des Indamins in eine isomere Leukoverbindung hätten:

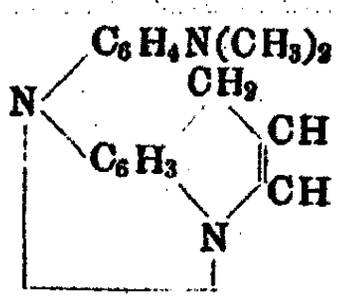


Dass gerade diese beiden Wasserstoffatome vom Kohlenstoff losgelöst worden sind, dafür spricht die Beobachtung von Königs und Feer, dass nämlich die Oxydation des Tetrahydrochinolins zu einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Base führt, welche sehr wahrscheinlich mit der durch Anlagerung von 2 Wasserstoffen an das

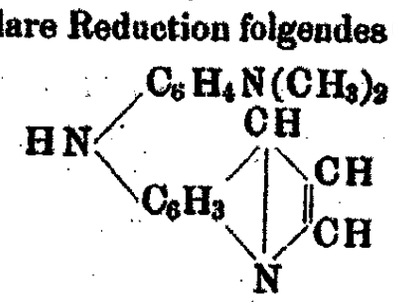
Chinolin entstehenden Substanz identisch ist. Da dieser aber nach den Untersuchungen des Einen[1]) von uns die Constitution:



zukommt, so ergiebt sich, dass die beiden dem Stickstoff im Pyridinringe benachbarten Kohlenstoffatome besonders leicht ihren Wasserstoff abgeben und daher auch wohl in unserem Falle die Reduction der chromophoren Gruppe herbeigeführt haben werden. Dass aber das Indamin wirklich durch eine Reduction zerstört worden ist, wird noch bestätigt durch den Umstand, dass Zusatz eines Oxydationsmittels zu der entfärbten Lösung wieder Farbstoffbildung bewirkt. Giebt man die einem Atome Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumdichromatlösung hinzu, so entsteht wieder eine grüne Lösung, die jedoch im Gegensatz zur ursprünglichen einen etwas bräunlichen Ton und geringere Intensität hat. Die Lösung wird nun wahrscheinlich das Indamin



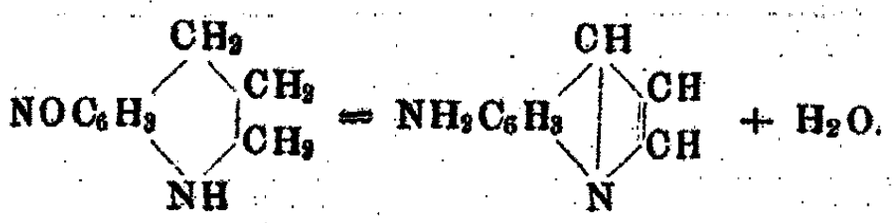
enthalten, dessen Formel so wie die der oben besprochenen Leukobase vermuthlich verdoppelt werden müsste. Aber die Entfärbung[2]) zeigt sich in kurzer Zeit von Neuem, so dass die Annahme nahe liegt, es sei durch intramoleculare Reduction folgendes Chinolinderivat entstanden:



[1]) Lellmann, diese Berichte XXII, 1337.

[2]) Genau genommen, kann von einer völligen Entfärbung nicht die Rede sein, denn es verschwindet nur die grüne Indaminfarbe, um einem etwas schmutzigen Braun von geringer Intensität Platz zu machen. Erneuter Zusatz von Oxydationsmitteln kann der Flüssigkeit für kurze Zeit wohl einen schwach grünen Ton verleihen, der indessen sehr unbeständig ist. Es ist also jetzt nach der Erreichung der Chinolinstufe offenbar die Indaminbildung sehr erschwert, ganz in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Bamberger's über *p*-Amidochinolin und dessen Tetrahydroderivat.

Das Entstehen eines solchen würde an die von Ziegler[1]) beobachtete Bildung von *p*-Amidochinolin aus Nitrosotetrahydrochinolin erinnern:



Auch hier findet die Reduction (der Nitrosogruppe) auf Kosten des hydrirten Pyridinringes statt.

Wir haben diese intramoleculare Reduction an dem besprochenen Indamin nicht eingehender verfolgt, sondern an einem anderen, welches nach den Untersuchungen von Bernthsen[2]) über Amidodimethylanilinthiosulfonsäure eine leichtere Isolirung und grössere Beständigkeit versprach.

Oxydirt man eine verdünnte, kühl gehaltene und mit etwas Essigsäure versetzte Lösung von molecularen Mengen salzsauren Tetrahydrochinolins und der Thiosulfonsäure mit der berechneten Quantität Kaliumdichromat (entsprechend zwei Atomen Sauerstoff), indem man letzteres unter gutem Umschütteln in wässeriger Lösung langsam zufliessen lässt, so scheidet sich das Sulfonsäureindamin sehr bald in kleinen, grünen, metallglänzenden Nadeln ab, die von Wasser nur sehr schwierig gelöst werden. Da die Verbindung sich nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren liess, so wurde sie nach dem Trocknen direct analysirt. Die Analyse ergab nun, dass die Verbindung ganz in der erwarteten Weise nach folgender Umsetzung aus Tetrahydrochinolin und Amidodimethylanilinthiosulfonsäure entstanden war:

$$C_9H_{11}N + C_8H_{12}O_3S_2N_2 + O_2 = C_{17}H_{19}O_3S_2N_3 + 2H_2O.$$

Die Analogie mit dem Tetramethylindaminsulfonat tritt auch durch den Gehalt von ½ Molekül Krystallwasser hervor.

0.5014 g verloren bei 100° 0.0108 g Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3S_2N_3 + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H_2O	2.34	2.11 pCt.

0.2334 g entwässerter Verbindung lieferten 0.2958 g Baryumsulfat.

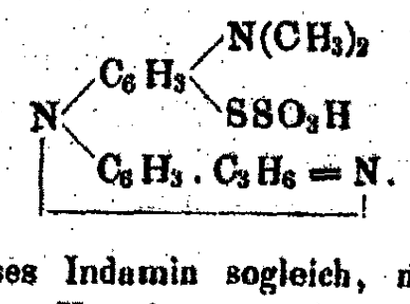
Ber. für $C_{17}H_{19}O_3N_3S_2$		Gefunden
S	16.99	17.38 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 866.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 251, 1.

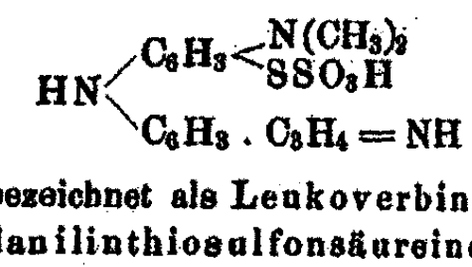
Der Verbindung würde demnach die Bezeichnung Tetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin und wahrscheinlich folgende Constitution zukommen:



Bringt man dieses Indamin sogleich, nachdem es dargestellt wurde, auf eine poröse Unterlage, so lässt es sich ohne sichtbare Veränderung trocknen; nach mehreren Stunden fängt indessen das Aussehen an, ein anderes zu werden, indem der grüne Glanz verblasst und schliesslich ein braunes Pulver zurückbleibt.

Ueber Nacht wird die Umwandlung in der Regel zu einer vollständigen.

Die Veränderung erfolgt auch beim Verweilen unter Wasser und wird beschleunigt durch Wärmezufuhr, daher gelingt es auch wohl kaum, das Indamin zu analysiren, ohne dass vorher, wenigstens theilweise, diese Umlagerung sich vollzogen hätte. Dass aber diese wie bei dem obigen Indamin in einer Reduction besteht, ergiebt sich, wenn man die Lösung des braunen Körpers in sehr verdünnter Salzsäure oxydirt; es tritt sogleich eine intensive Grünfärbung auf. Unter diesen Umständen wird man nicht fehlgehen, wenn man der braunen Verbindung die Formel:



zuschreibt und sie bezeichnet als Leukoverbindung des Dihydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamins. Die leichte Bildung und die grosse Beständigkeit der Leukobase zeigen, dass das Vorhandensein des hydrirten Pyridinringes, und besonders des nur zweifach hydrirten der Bildung und Erhaltung von chromophoren Gruppen nicht besonders günstig ist.

Unterwirft man das Tetrahydroindamin einer anhaltenden Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure in der Wärme, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat oder sehr schwach geworden ist, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche, zumal wenn nur wenig Salzsäure vorhanden ist, an der Luft sich oberflächlich blau färbt. Eine reichliche Fällung eines blauen Farbstoffes erfolgt, wenn der Flüssigke it Eisenchlorid zugesetzt wird; da der so gewonnene Niederschlag indesse n neben Zink stets Eisen enthielt, so haben wir es vorge zogen, die Oxydation vermittelst durchgeleiteter Luft zu bewirken. Der Farbstoff scheidet sich hierbei bisweilen krystallinisch,

bisweilen als kupferglänzendes, bald erstarrendes Harz ab. Wir haben die Substanz wiederholt in Wasser gelöst und mit Chlorzink wieder gefällt, erhielten jedoch auf diese Weise stets ein Präparat mit zu hohem Zinkgehalt, daher wurde der Farbstoff schliesslich mit Alkohol aufgenommen und durch Aether gefällt; in diesem Zustande bildete er ein tiefblaues krystallinisches Pulver. Wasser und Zinkbestimmung sowie Bildungsweise und Eigenschaften des Körpers wiesen darauf hin, dass ein Thioninfarbstoff von der Formel

$$2\,C_{17}H_{17}N_3S + ZnCl_2 + H_2O$$

entstanden war.

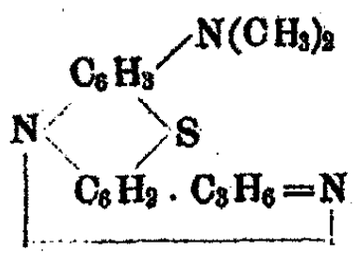
1.0656 g verloren bei 100° 0.0255 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2.44	2.40 pCt.

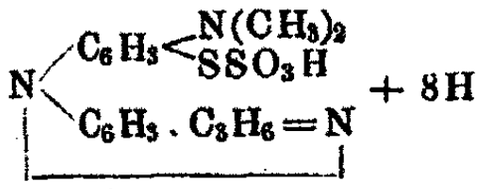
0.1384 g entwässerter Substanz lieferten 0.0150 g Zinkoxyd.

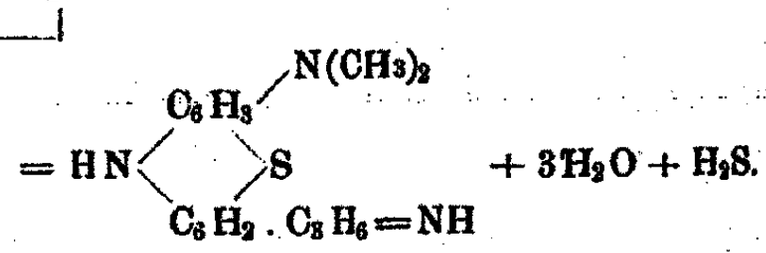
	Berechnet	Gefunden
$ZnCl_2$	18.73	18.20 pCt.

Dem Farbstoff wird sehr wahrscheinlich die Constitution:



zukommen, und man wird, um seine Bildungsweise zu erklären, die Annahme machen dürfen, dass das Tetrahydroindamin durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure in die Leukobase des Blau folgendermaassen übergegangen sei:



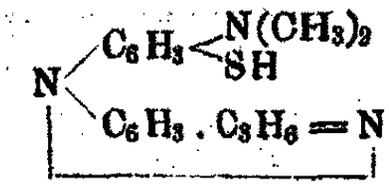


Möglicherweise erfolgt die Bildung des »Tetrahydroblau« auch in der Weise, dass das Tetrahydroindamin sich zuerst in die Leukobase des Dihydroindamins umlagert, sodann (wie unten näher besprochen werden soll) unter Austritt von schwefliger Säure, welche zu Schwefelwasserstoff reducirt würde, in die Leukoverbindung des Dihydroblau übergeht, und dass diese hierauf die Reduction zu dem Leukotetrahydroblau erleidet.

Das Tetrahydroblau, welches in seiner Nuance dem Methylenblau ähnlich erscheint, ist haltbarer als das Tetrahydroindamin, denn beim

Aufbewahren in Substanz war selbst nach mehreren Monaten keine durch ein äusserliches Zeichen angedeutete Veränderung zu sehen; es hat also der durch den Schwefel vermittelte neue Ringschluss dem Farbstoff grössere Beständigkeit verliehen und die intramoleculare Reduction erschwert. Dass diese aber nicht ganz unmöglich geworden ist, zeigt das allmähliche Verblassen des Tetrahydroblau auf der Faser.

Derselbe Farbstoff bildet sich sehr wahrscheinlich, wenn man das Tetrahydrochinolindimethylanilinmercaptanin damin:

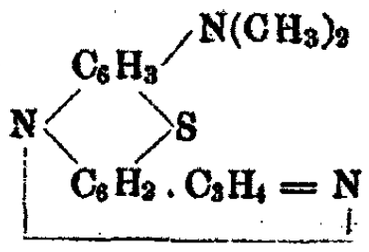


welches wir aus Tetrahydrochinolin und Amidodimethylanilinmercaptan durch Oxydation darstellten, sich selbst in wässeriger Lösung überlässt. Dieser Vorgang entspricht ganz der von Bernthsen beobachteten Bildung von Methylenblau aus Tetramethylindaminsulfid, jedoch wurde in unserem Falle die Ausbeute an blauem Farbstoff auch hier wieder durch Reductionserscheinungen herabgedrückt. Dieser Gegenstand wurde bisher nicht näher verfolgt.

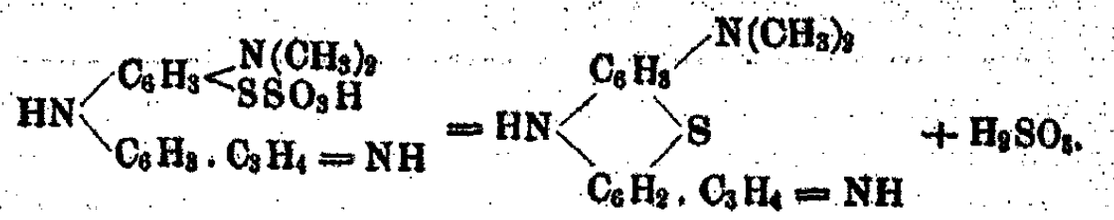
Das Tetramethylindaminsulfonat geht beim Kochen mit Wasser bekanntlich in Leukomethylenblau unter Bildung von Schwefelsäure über:

$$C_{16}H_{19}N_3S_2O_3 + H_2O = C_{16}H_{19}N_3S + H_2SO_4.$$

Es war nun interessant, unsere Leukobase des Dihydroindamins in derselben Weise zu behandeln; erfolgte überhaupt der Austritt des einen Schwefelatomes, so musste dieses in der Form der schwefligen Säure geschehen, da ja ein gleichzeitiger Uebergang in die Leukostufe, wie dieses bei der obigen Verbindung von Bernthsen der Fall ist, nicht mehr stattfinden konnte. Kocht man die Leukobase des Dihydroindamins (oder auch das Tetrahydroindamin, welches ja bald in die erstere übergeht) ungefähr einen Tag lang mit Wasser, so entweicht wenig schweflige Säure, und das Siedegefäss enthält zum Schluss unter dem schwach bläulichen Wasser eine grauschwarze Masse, die sich ziemlich farblos in dünner Salzsäure unter Entweichen von viel Schwefeldioxyd auflöst und deshalb das schwefligsaure Salz einer neugebildeten Leukobase sein wird. Oxydirt man diese Lösung mit Eisenchlorid oder Dichromat, so wird sie intensiv blau und scheidet mit Chlorzink einen blauen Farbstoff ab, den wir noch nicht analysirt haben, dem man aber wohl die nachstehende Formel zuschreiben darf:



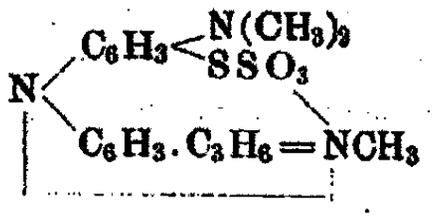
Die Leukobase desselben würde folgendermaassen aus der Leukoverbindung des Dihydroindamins entstanden sein:



Dieses Blau (Dihydroblau) unterscheidet sich von dem obigen durch geringere Intensität und einen schwärzlichen Ton; ferner dadurch, dass seine Leukoverbindung im Gegensatz zu derjenigen des Tetrahydroblau durch Luft kaum oxydirt wird. Dieser Umstand bildet eine Bestätigung des Satzes, dass durch die Gegenwart einer doppelten Bindung in dem dem Benzol angehängten stickstoffhaltigen Ringe die Bildung der chromophoren Gruppe merklich erschwert wird. Das Dihydroblau unterliegt auf der Faser einer langsam fortschreitenden Entfärbung, die nach dem oben Gesagten nicht schwer verständlich ist. Unterwirft man das Dihydroblau der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure, so entsteht eine farblose Lösung, welche sehr wahrscheinlich die Leukobase des Tetrahydroblau enthält, denn auf Zusatz von Eisenchlorid scheidet sie einen Farbstoff ab, der dem Tetrahydroblau in jeder Beziehung gleicht. Auch dieser Uebergang erklärt sich leicht.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir das Tetrahydrochinolin mit einer Reihe von Diazosalzen umgesetzt haben, und dass ferner auch das tertiäre Methyltetrahydrochinolin (Kairolin) in Gegenwart der Amidodimethylanilinthiosulfonsäure zu einem Indamin oxydirt wurde.

Diesem kommt die Bezeichnung *N*-Methyltetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin und die Formel



zu. Die Darstellung ist ganz wie die des oben beschriebenen Sulfonsäureindamins. Die Verbindung enthält Krystallwasser, jedoch ergaben uns die Analysen bisher schwankende Resultate, die wohl auf die hygroskopische Beschaffenheit der Substanz zurückzuführen sind. Die entwässerte Verbindung hat obige Zusammensetzung, wie eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.3800 g entwässerter Substanz lieferten 35.5 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 736 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10.74	10.78 pCt.

Dieses Indamin unterscheidet sich von dem oben erwähnten dadurch, dass es sich aus Wasser ohne bemerkenswerthe Aenderung umkrystallisiren lässt, so dass es den Anschein hat, als sei durch Einführung der Methylgruppe das Vermögen, sich intramolecular zu reduciren, abgeschwächt worden, doch soll in dieser Angelegenheit noch nicht das letzte Wort gesprochen sein. Es sei noch bemerkt, dass die Verbindung, wenn man sie ganz so behandelt wie das homologe Indamin, ebenfalls blaue Farbstoffe liefert.

202. Eug. Lellmann und M. Büttner: Ueber einige Piperidinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Wie der Eine [1]) von uns unlängst der Gesellschaft mitgetheilt hat, lässt sich das mit dem aromatischen Kerne verbundene Halogen, welches bei Abwesenheit von Nitrogruppen in der Ortho- oder Parastellung der Einwirkung der bisher angewandten Stickstoffbasen widerstanden hatte, ohne Schwierigkeit eliminiren, wenn Piperidin bei höherer Temperatur auf dasselbe einwirkt; so entsteht beispielsweise aus Brombenzol und dieser Base bei 250° das tertiäre Phenylpiperidin, welches nebst einer Anzahl von Derivaten schon eingehend untersucht worden ist [2]).

Es war nun nicht ohne Interesse, die Anwendbarkeit dieser Reaction zu prüfen, indem man einmal anstatt Brombenzol andere halogenisirte Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und für Piperidin dessen Homologe in Anwendung brachte, und so sollen die darauf bezüglichen Versuche in den nachstehenden Zeilen beschrieben werden.

Tertiäres α-Naphtylpiperidin, $C_{10}H_7NC_5H_{10}$.

Erhitzt man α-Bromnaphtalin mit Piperidin im Verhältniss von 3:2 Molekülen im Rohr auf 250—260° während einer Dauer von zehn Stunden, so findet man nach dem Erkalten den Rohrinhalt fast ganz zu einem Krystallbrei erstarrt. Man versetzt das Product mit Salzsäure und entfernt das überschüssige Bromnaphtalin durch Aus-

[1]) Lellmann, diese Berichte XX, 680.
[2]) Lellmann und Geller, diese Berichte XXI, 2279, 2281, 2287.

schütteln mit Aether. Giebt man jetzt zu der wässerigen Flüssigkeit Natronlauge im Ueberschuss hinzu, so lässt sich das abgeschiedene Naphtylpiperidin mit Aether aufnehmen und in dieser Lösung mit Potasche entwässern. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit, welche zuerst durch Erhitzen auf 130° im Luftbade vom beigemengten Piperidin befreit und dann unter einem Druck von 5—10 mm destillirt wird. Während das Thermometer 185—190° zeigt, sammelt sich in der Vorlage ein gelbes, sehr dickflüssiges Oel von schwach fäcalem Geruche an, welches wir nicht zum Erstarren bringen konnten; dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Base lässt sich nicht unverändert aufbewahren; nach kurzer Zeit wird sie braun und nimmt blaue Fluorescenz an. Ebenso wie beim Phenylpiperidin ergaben die Analysen stets einen um 1—2 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt; die beste derselben sei hier angeführt:

0.1895 g lieferten 0.5828 g Kohlendioxyd und 0.1470 g Wasser.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N$	Gefunden
C	85.27	83.97 pCt.
H	8.07	8.62 »

Sehr wahrscheinlich haften diesen Basen kleine Mengen Wasser hartnäckig an.

Das in derben, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirende Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser. Eine Lösung des Salzes lässt auf Zusatz von Platinchlorid ein schwer lösliches Platinsalz fallen von der Zusammensetzung:

$$(C_{10}H_7NC_5H_{10}.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O.$$

I. 0.2365 g dieses Salzes ergaben 0.0531 g Platin.
II. 0.2183 g » » » 0.0495 g »

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	22.45	22.45	22.68 pCt.

Eine Wasserbestimmung erwies sich als nicht wohl ausführbar, da das Salz beim Erwärmen Zersetzung erleidet.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt Sublimatlösung ein weisses, öliges, an den Gefässwänden sich als zähe Masse ansetzendes Doppelsalz; Zinkchlorid giebt einen ähnlichen Niederschlag, Goldchlorid eine helle voluminöse Fällung. Kaliumbichromat, welches mit salzsaurem Phenylpiperidin einen krystallinischen Niederschlag erzeugt, wirkt verharzend ein.

Tertiäres β-Naphtylpiperidin, $C_{10}H_7NC_5H_{10}$.

Behandelt man das β-Bromnaphtalin in derselben Weise wie die α-Isomere mit Piperidin, so sind auch die Erscheinungen ganz ähnliche. Wir versetzten den Röhreninhalt mit Salzsäure, filtrirten vom

unangegriffenen Bromnaphtalin ab und fällten aus dem Filtrat die Base durch Natronlauge in Form eines gelblichen Oeles, welches mit Aether aufgenommen wurde, aus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb neben etwas Oel eine undeutlich krystallinische Masse, die erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn in kleinen, warzenförmig vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 57—58° gewonnen werden konnte.

Die so gereinigte Base ist farblos, färbt sich indessen beim Aufbewahren grau; sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

0.1710 g der Base lieferten 0.5324 g Kohlendioxyd und 0.1263 g Wasser.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N$	Gefunden
C	85.27	84.90 pCt.
H	8.07	8.20 »

Löst man die Base in concentrirter Salzsäure und lässt über Schwefelsäure verdunsten, so hinterbleibt das salzsaure Salz anfangs ölig, nach einiger Zeit aber krystallinisch erstarrend. Aus der Lösung des Chlorhydrats fällt Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag des Platindoppelsalzes von folgender Zusammensetzung:

$$(C_{10}H_7NC_5H_{10}.HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O.$$

I. 0.2019 g ergaben 0.0418 g Platin.
II. 0.1866 g » 0.0382 g »

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	20.73	20.70	20.47 pCt.

Eine Wasserbestimmung liess sich wegen des zersetzenden Einflusses der Wärme auf dieses Salz nicht ausführen.

Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Goldchlorid einen flockigen, gelben, mit Zinkchlorid einen weissen, sich bald zu einer zähen Masse zusammenballenden Niederschlag; einen ähnlichen erzeugt Quecksilberchlorid. Kaliumbichromat wirkt auch hier verharzend.

Tertiäres Anthracylpiperidin, $C_{14}H_{19}NC_5H_{10}$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung haben wir Bromanthracen mit dem erforderlichen Piperidin im Rohr auf 250—260° erhitzt, den krystallinischen Inhalt des Rohres mit concentrirter Salzsäure aufgenommen, vom unangegriffenen Bromanthracen abfiltrirt und dann mit Natronhydrat die Base als gelblichen Niederschlag gefällt. Dieselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Nadeln; ein anhaftendes Oel wurde durch Pressen auf Thontellern möglichst entfernt.

Man muss die salzsaure Lösung der Base schnell mit Alkali fällen, da nach kurzem Stehen an der Luft sich die Lösung trübt und bald ein brauner Niederschlag ausgeschieden wird, in welchen sich nach und nach die Base verwandelt. Dieser Niederschlag wurde

durch seinen Schmelzpunkt und durch das Eintreten der von Claus angegebenen Reaction als aus Anthrachinon bestehend erkannt. Die aus Aether gewonnenen Krystalle des Anthracylpiperidins waren nur zum Theil in Salzsäure löslich, ein Zeichen, dass sich auch die Base schnell an der Luft oxydirt. Eine Elementaranalyse war infolge dessen nicht ausführbar.

Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid einen gelben, an der Luft sich roth färbenden Niederschlag von der Formel:

$$(C_{14}H_9NC_5H_{10} . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O.$$

0.1474 g des Platinats verloren bei 90° 0.0051 g Wasser und lieferten 0.0302 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.72	3.53 pCt.
Pt	20.13	20.48 »

Goldchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base einen orangefarbenen, flockigen Niederschlag; Zinkchlorid und Quecksilberchlorid liefern gelbliche, an den Gefässwänden haftende Fällungen.

Tertiäres Phenanthrylpiperidin, $C_{14}H_9NC_5H_{10}$.

Wir erhitzten 9 g Bromphenanthren und 2 g Piperidin im Rohr 10 Stunden lang auf 250—260°, behandelten das Reactionsproduct mit Salzsäure, filtrirten vom unangegriffenen Bromphenanthren ab und fällten aus dem Filtrat die neue Base in der Form eines bald erstarrenden Oeles aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether wurde die Verbindung schliesslich in zu Warzen vereinigten Krystallen vom Schmelzpunkt 113° gewonnen.

0.2395 g ergaben 0.7594 g Kohlendioxyd und 0.1645 g Wasser.

	Ber. für $C_{19}H_{19}N$	Gefunden
C	87.32	87.47 pCt.
H	7.30	7.64 »

Das schwer in Wasser lösliche Platinat entspricht der Formel:

$$(C_{19}H_{19}N . HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O.$$

0.1816 g verloren bei 90—100° 0.0192 g Wasser und lieferten 0.0350 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	10.39	10.56 pCt.
Pt	18.72	18.72 »

Es enthalten mithin die α-Naphtyl- und Anthracylplatinate ebenso wie das Platinat des Phenylpiperidins je 2 Moleküle Wasser, während die Platindoppelsalze des β-Naphtyl- und Phenanthrylpiperidins je 6 Moleküle Wasser binden.

Goldchlorid erzeugt in der Lösung des salzsauren Phenanthrylpiperidins eine gelbe flockige Fällung, Quecksilber- und Zinkchlorid geben gelbliche, an den Gefässwänden anhaftende Niederschläge.

p-Nitro-*α*-naphtylpiperidin, $NO_2C_{10}H_6NC_5H_{10}$.

Da das Piperidin gegen *p*-Chlornitrobenzol eine grosse Reactionsfähigkeit bekundet, so entstand der Wunsch, auch in der Naphtalinreihe einen ähnlichen Versuch anzustellen; wir liessen daher 1,4-Bromnitronaphtalin auf Piperidin wirken.

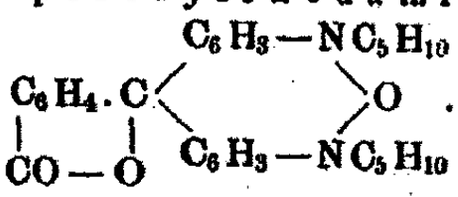
Bringt man diese Körper zusammen, so entsteht sofort unter Erwärmung eine blutrothe Färbung, und man erhält, nachdem das Gemisch einige Stunden im Luftbade auf den Siedepunkt des Piperidins erhitzt war, beim Erkalten einen festen Krystallkuchen. Dieser wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen, das Gelöste vom unangegriffenen Bromnitronaphtalin getrennt und die Base durch Alkalien abgeschieden; man nahm dieselbe mit Aether auf und krystallisirte aus heissem Alkohol um, aus welchem die neue Verbindung in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 77° sich abscheidet.

0.2152 g lieferten 0.5569 g Kohlendioxyd und 0.1206 g Wasser.

Ber. für $NO_2C_{10}H_6NC_5H_{10}$		Gefunden
C	70.28	70.57 pCt.
H	6.26	6.23 »

Die Basicität dieser Nitrobase ist gering, denn das Chlorhydrat kann nur aus concentrirter Salzsäure gewonnen werden und erleidet durch Wasser sogleich Zersetzung. Ein Platinat war nicht erhältlich; ebenso wenig gelang die Darstellung eines Jodmethylates; die Base löst sich zwar leicht in Jodmethyl, krystallisirt indessen unverändert wieder aus.

Piperidylrhodamin,



Bekanntlich lassen sich die Rhodamine durch Umsetzung des Fluoresceïnchlorids mit secundären Aminbasen der Fettreihe gewinnen [1]). Die leichte Eliminirbarkeit des Halogens veranlasste uns, auch das Verhalten des Piperidins gegen dieses Chlorid zu studiren.

Man kann das Piperidylrhodamin leicht und in fast quantitativer Ausbeute gewinnen, wenn man das Fluoresceïnchlorid mit 6 Molekülen Piperidin (mit oder ohne Zusatz von Alkohol) im Rohr auf 220° erhitzt, dann den hellbraunen, krystallinischen Rohrinhalt längere Zeit im Wasserbade mit Alkohol und Salzsäure erhitzt, zur Trockene verdampft und hierauf den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufnimmt. Aus dieser tiefrothen, braungrün fluorescirenden Lösung fällen Alkalien

[1]) Diese Berichte XXII*c*, 625.

die Rhodaminbase als violetten, flockigen Niederschlag aus, welcher sich leicht in Alkohol löst und durch grosse Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet ist, während das Tetraäthylrhodamin mit Natronlauge Diäthylamin abspaltet. Mit Salzsäure bildet die Base das sehr leicht lösliche neutrale Chlorhydrat, $C_{30}H_{30}O_3N_2.2HCl$, dessen Lösung in stark verdünntem Zustande bläulich-roth ist und durch concentrirte Salzsäure gelb gefärbt wird.

0.1616 g dieses Salzes lieferten 0.0845 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.16	12.93 pCt.

Die Chloride des Platins, des Goldes und des Zinks erzeugen in der Lösung des salzsauren Salzes violette amorphe Niederschläge, von denen wir das Platinat analysirt haben.

0.2414 g des bei 85° während mehrerer Stunden getrockneten Salzes lieferten 0.0542 g Platin.

Ber. für $C_{30}H_{30}O_3N_2.2HCl.PtCl_4$	Gefunden
Pt 22.93	22.45 pCt.

203. Eug. Lellmann und M. Büttner: Ueber β-Methylpiperidinbasen.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

In der vorstehenden Mittheilung ist gezeigt worden, dass Piperidin sich ebenso wie mit Brombenzol auch mit anderen halogenisirten Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe umsetzt, und es sollen nun im Folgenden einige Bemerkungen über das Verhalten homologer Piperidine gegen aromatische Halogenderivate Platz finden.

Aus einigen vorläufigen Versuchen, welche Hr. W. Otto Müller im hiesigen Institute über die Einwirkung des α-Methylpiperidins auf Brombenzol und Halogennitrobenzole angestellt hatte, ging zur Evidenz hervor, dass die Einführung der Methylgruppe in der α-Stelle des Piperidins die Reactionsfähigkeit der Base ausserordentlich schwächt; als noch weniger wirksam erwies sich das Coniin. Diese Versuche werden später in erweiterter Form mitgetheilt werden. Es war nun erwünscht, auch die beiden übrigen Methylpiperidine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und da die β-Isomere sich leichter gewinnen lässt, so wurde in erster Linie mit dieser operirt.

Aus dem Verhalten des α-Methylpiperidins war zu schliessen, dass die grosse Nähe des Methyls zur Imidogruppe der letzteren die Fähigkeit, auf aromatische Halogenverbindungen zu wirken, verringere, und dass daher das β-Methylpiperidin eine grössere, wenn auch nicht der des Piperidins gleichkommende Reactionsfähigkeit bekunden werde. Die Versuche haben nun diesen Schluss völlig bestätigt.

p-Nitrophenyl-β-methylpiperidin, $NO_2C_6H_4NC_5H_9.CH_3$.

Nach früheren Versuchen[1]) setzt sich *p*-Chlornitrobenzol mit Piperidin bei der Siedetemperatur des letzteren (106°) im offenen Gefäss leicht und vollständig um, das Methylpiperidin zeigte indessen auch bei längerem Erhitzen im Rohr auf 120° keine Neigung zu reagiren, erst fünfstündiges Erhitzen auf 150° bewirkte die Umsetzung. Das Reactionsproduct bestand aus einer braunen Krystallmasse, die sich, abgesehen von einem geringen Rückstande von Chlornitrobenzol, völlig in concentrirter Salzsäure löste. Wir fällten aus dieser Lösung durch Ammoniak die neue Base in Gestalt eines gelben, bald erstarrenden Oeles. Der Körper kann aus wässerigem Alkohol in schönen, goldglänzenden Blättchen oder aus Ligroïn in gelben Prismen, welche einen hellblauen Reflex besitzen und bei 61° schmelzen, gewonnen werden.

0.2315 g lieferten 0.5594 g Kohlendioxyd und 0.1581 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	65.42	65.89 pCt.
H	7.29	7.59 »

Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Verdunsten das Chlorhydrat der Base in farblosen Nadeln aus, die eine merklich grössere Zerlegbarkeit durch Wasser besitzen als das entsprechende Piperidinderivat, so dass der die Basicität herabsetzende Einfluss der Methylgruppe unverkennbar ist. Mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren Lösung ein in Wasser ziemlich lösliches Platinsalz in glänzenden, braunrothen Krystallen.

Das Goldchloriddoppelsalz ist hellgelb und bildet kleine Nädelchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind; es gelang nicht, dieselben umzukrystallisiren, da heisses Wasser Zersetzung bewirkt. Das Salz besitzt die Zusammensetzung:

$$C_{12}H_{16}N_2O_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O.$$

0.1443 g verloren bei 50—55° 0.0085 g Wasser und lieferten 0.0480 g Gold

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.04	5.89 pCt.
Au	33.08	33.26 »

[1]) Lellmann und Geller, diese Berichte XXI, 2281.

Ueber 55° erhitzt, schmilzt und zersetzt sich das Salz.

Zinnchlorid erzeugt keinen Niederschlag in der salzsauren Lösung der Base, durch Sublimat erhält man nach einiger Zeit ein Quecksilbersalz in kleinen Nädelchen.

o-p-Dinitrophenyl-*β*-methylpiperidin,
$(NO_2)_2C_6H_3NC_5H_9 . CH_3$.

Die Einwirkung des gewöhnlichen Dinitrochlorbenzols ist wie beim Piperidin, so auch bei dem Methylderivat desselben viel energischer als die der Mononitroverbindung, wir setzten daher beide Substanzen in alkoholischer Lösung um, die im Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieben Nadeln von salzsaurem Methylpiperidin und die neue Base in Gestalt eines gelben Oeles; die letztere wurde durch Kochen mit Ligroïn in Lösung gebracht, schied sich indessen beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als Oel ab. Nach einigen Tagen erstarrte die Verbindung nun zu prachtvollen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 67°, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösen.

0.1983 g lieferten 0.4004 g Kohlendioxyd und 0.1064 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	54.30	55.06 pCt.
H	5.67	5.96 »

Das *β*-Methylpiperidin wirkt auch auf Brombenzol und *α*-Bromnaphtalin ein, während es nicht zu gelingen scheint, die *α*-Base mit diesen Körpern umzusetzen; andererseits vollziehen sich diese Reactionen träger als beim Piperidin. Mangel an Material hinderte uns bis jetzt, die Sache weiter zu verfolgen.

---

204. G. Mazzara: Ueber ein neues Oxythymochinon.

Vorläufige Notiz.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Der Theorie nach existiren 2 Oxythymochinone, welche folgende Formeln besitzen:

Unter Benutzung der Nomenclatur, welche Kehrmann zur Unterscheidung der Brom- und Jodthymochinone angewandt hat, be-

zeichne ich das erstere als *α*-Oxythymochinon oder *o*-(Methyl)-Oxythymochinon und das zweite, welches bislang nicht erkannt war, als *β*-Oxythymochinon oder *m*-(Methyl)-Oxythymochinon.

Die *α*-Verbindung ist zuerst von Carstanjen[1]) aus dem *α*-Bromthymochinon bereitet worden; er erhielt es dann auch aus dem Diamidothymol, aber in beiden Fällen vermischt mit Dioxythymochinon; daher der irrthümliche Schluss, es hätten sich zwei Oxythymochinone gebildet.

Zur selben Zeit erhielt er die *β*-Verbindung aus dem Diamidocarvacrol, welche er für identisch hielt mit dem anderen.

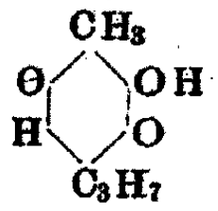
Ladenburg und Engelbrecht[2]), welche Carstanjen's Versuche wiederholten, und Liebermann, welcher vom Diamidothymol ausging, schlossen, dass nur ein Oxythymochinon entsteht.

Später erhielten Zincke und Wülffing[3]) aus den Methylaminderivaten des Thymochinons zwei verschiedene Oxythymochinone. Schultz[4]) gewann aus den vorgenannten Abkömmlingen nur ein Oxythymochinon vom Schmp. 166—167°.

Neuerdings habe ich[5]) aus der Constitution des Diamidothymols geschlossen, dass das Oxythymochinon als *o*-(Methyl)-Oxythymochinon und das Chloroxythymochinon aus Diamidochlorcymol als *o*-Oxy-*m*-chlor-thymochinon $C_6 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{O} . \overset{3}{Cl} . C_3\overset{4}{H}_7 . \overset{5}{O} . \overset{6}{O}H$ aufzufassen sei.

Kürzlich sagte ich in der Gazzetta chimica 20, 185 voraus, dass im Hinblick auf die Constitution des Diamidocarvacrols $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{O}H . \overset{3}{N}H_2 . C_3\overset{4}{H}_7 . \overset{5}{N}H_2$, die Identität beider Oxythymochinone, wie sie Carstanjen angenommen hatte, nicht möglich sei.

α-Oxythymochinon,
o-(Methyl)-Oxythymochinon.

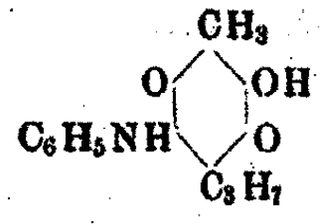


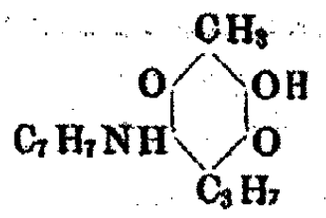
Wenn man nach Carstanjen's Methode Diamidothymolchlorhydrat mit Eisenchlorid oxydirt und dann in einem starken Dampfstrom destillirt, so erhält man das bekannte Oxythymochinon vom Schmp. 166—167°.

---

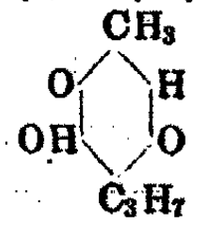
[1]) Journ. für pract. Chemie (2) 8, 57.
[2]) Diese Berichte X, 1222.
[3]) Diese Berichte XIV, 95.
[4]) Diese Berichte XVI. 898.
[5]) Diese Berichte XXII, 730 *c*.

Von seiner Constitutionsformel leiten sich diejenigen seiner Derivate, des Oxythymochinonanilids und des Oxythymochinontoluids von Schultz [1]) ab:





β-Oxythymochinon,
m-(Methyl)-Oxythymochinon.



Diese Verbindung erhielt ich durch Reduction des Dinitrocarvacrols und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid.

Das Reactionsproduct geht durch vielstündige Destillation in einem starken Dampfstrom nahezu rein in Form dunkel orangegelber Blätter über. Grossentheils verbleibt es jedoch in der wässrigen Lösung, der man es durch Aether entzieht.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in langen, prismatischen Tafeln von dunkel orangegelber Farbe, und schmilzt bei 181—183°. Auch beim Umkrystallisiren aus verschiedenen Mitteln bewahrt es den Schmelzpunkt 181—183°, der also um 16° höher liegt als derjenige der Isomeren. Es ist löslich in kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe.

Die Bildung des β-Oxythymochinons aus Diamidocarvacrol zeigt uns, dass in diesem Falle ebenso wie beim Diamidothymol, eine Amidogruppe gleichzeitig mit einem Hydroxyl die Chinongruppe erzeugt, während das zweite Amid zu Hydroxyl wird.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	66.79	66.66 pCt.
H	6.90	6.66 »

Durch die Entstehung dieser Verbindung ist einerseits jeder Zweifel über die Constitution der Oxythymochinone beseitigt und andererseits die Constitution des Dinitrocarvacrols festgestellt.

Sobald als möglich werde ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Abkömmlinge dieser Verbindung mittheilen.

Parma, Laboratorium für allgem. Chemie, im Mai 1890.

[1]) Diese Berichte XVI, 898.

205. O. Hinsberg: Ueber Piazthiole und Piaselenole. II.

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

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen[1]) über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Orthodiamine seien einige weitere Versuche in dieser Richtung beschrieben.

Naphtopiazthiol $C_{10}H_6N_2S$.

α-β-Naphthylendiamin reagirt ähnlich wie Orthophenylendiamin mit Schwefeldioxyd unter Bildung des Piazthiolringes. Das Sulfat der erstgenannten Base lässt sich bekanntlich leicht durch Reduction des Benzol-azo-β-Naphtylamins mit Zinkstaub, Eisessig und Alkohol, sowie Ausfällen der hierbei erhaltenen Lösung mit Schwefelsäure darstellen[2]).

Bei der Reaction mit Schwefeldioxyd verwendet man jedoch zweckmässig nicht das äusserst schwerlösliche Sulfat, sondern die freie Base; man erhält dieselbe wohl am einfachsten, wenn man das schwefelsaure Salz durch Erwärmen mit Kalilauge zerlegt, das sich zuerst oelig abscheidende Diamin durch Abkühlen zum Erstarren bringt und das Rohproduct nach dem Trocknen auf Thontellern durch Destillation reinigt. Die einmal destillirte Base ist zwar noch nicht chemisch rein, kann aber zu den meisten Reactionen verwendet werden.

2 g derselben werden behufs Ueberführung in Piazthiol in etwas Alkohol gelöst und zu ungefähr 15 ccm einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttet, wobei sich das Diamin theilweise in fein vertheilter Form ausscheidet. Durch Erhitzen dieser Mischung im Einschlussrohr auf 180—200° während 6—8 Stunden tritt die Reaction ein, welche in folgende Gleichung gekleidet werden kann:

$$C_{10}H_6(NH_2)_2 + 2\,NaHSO_3 = C_{10}H_6N_2S + Na_2SO_3 + 5\,H_2O.$$

Völlig rein erhält man die Schwefelverbindung, wenn man das Reactionsproduct unter Zusatz von überschüssiger verdünnter Salzsäure im Dampfstrom destillirt und die ziemlich langsam übergehende Base mehrfach aus Methylalkohol krystallisirt.

Die Reinheit des so erhaltenen Productes wurde durch die Analyse nachgewiesen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6N_2S$
C	64.54	64.52 pCt.
H	3.69	3.23 »
N	14.63	15.05 »

[1]) Diese Berichte XXII, 862 und 2895.

[2]) Bamberger & Schieffelin, diese Berichte XXII, 1376.

Naphtopiazthiol krystallisirt aus Methylalkohol in langen, farblosen oder schwach gelblichen Nadeln[1]) vom Schmp. 81°. Die Verbindung ist mässig löslich in Wasser, ihr Geruch ist in der Kälte angenehm blumenartig und erinnert einigermaassen an den des Naphtoläthers.

Die basischen Eigenschaften der Verbindung sind nur schwach ausgeprägt, wie schon daraus hervorgeht, dass sie sich aus schwach sauren Lösungen durch Wasserdampf austreiben lässt. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine rein gelbe Färbung, welche durch Wasser zerstört wird. Zinn und Salzsäure wirken Wasserstoff addirend; die Reduction geht anscheinend direct bis zur Entstehung von Naphtylendiamin und Schwefelwasserstoff.

Es ist bisher nicht gelungen, die Verbindung auf einem anderen Wege, nämlich durch Behandeln des Anhydrids vom β-Naphtochinondioxim $C_{10}H_6N_2O$[2]) mit Schwefelphosphor zu erhalten; die beiden Substanzen scheinen nach den bisherigen Erfahrungen in anderer Weise auf einander einzuwirken.

Da ein Vergleich des Naphtopiazthiols mit dem entsprechenden Chinoxalinderivat wünschenswerth war, habe ich diese Verbindung ebenfalls dargestellt. Man erhält dieselbe, wenn man $\alpha\beta$-Naphtylendiamin in Alkohol gelöst mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Glyoxalbisulfit zusammenbringt und dann unter Zusatz von etwas Essigsäure längere Zeit erwärmt[3]). Aus dem schwach alkalisch gemachten Reactionsproduct bekommt man das reine $\alpha\beta$-Naphtochinoxalin durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren der übergehenden Nadeln aus stark verdünntem Alkohol. Naphtochinoxalin bildet aus letzterem Mittel krystallisirt kleine farblose Nädelchen vom Schmp. 62° C. Es is leicht löslich in Alkohol, Aether etc., schwer löslich in heissem, kaum löslich in kaltem Wasser. Der Geruch ist angenehm und erinnert an den des entsprechenden Piazthiolderivates. Die Salze der Basé sind in Lösung rein gelb gefärbt und werden durch Wasser nicht dissociirt; besonders charakteristisch sind das schwerlösliche Chlorplatinat und das gut krystallisirende Sulfat. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine tiefrothe Färbung, welche von Wasser in gelb verändert wird. Gegen Oxydationsmittel und salpetrige Säure ist Naphtochinoxalin, wie die übrigen Körper der Gruppe beständig. Der Stickstoffgehalt wurde der Formel $C_{10}H_6N_2C_2H_2$ entsprechend gefunden.

---

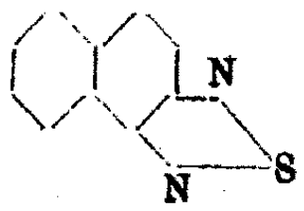
[1]) Beim langsamen Abkühlen der Lösung krystallisiren zuweilen Blättchen.

[2]) Goldschmidt-Schmidt, diese Berichte XVII, 2067.

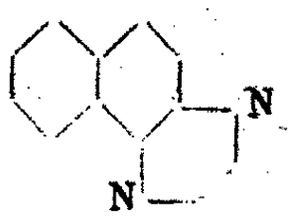
[3]) Man muss sich hüten, das Naphtylendiamin zuerst mit starker Essigsäure zusammenzubringen, da dasselbe äusserst leicht acetylirt wird und dadurch für die beabsichtigte Reaction verloren geht.

	Gefunden	Berechnet
N	15.9	15.5 pCt.

Die Constitution der beiden Verbindungen wird durch die Formelbilder:



und



ausgedrückt.

Methyl-Chlorpiaselenol $C_6H_2Cl\begin{cases}CH_3\\ N_2Se.\end{cases}$ Die bisher beschriebenen Piaselenolderivate sind stets so dargestellt worden, dass man Selendioxyd mit dem betreffenden aromatischen Orthodiamin in neutraler wässeriger Lösung zusammen brachte, worauf alsbald die Reaction unter Wasseraustritt erfolgte.

Es schien nun von Interesse, festzustellen, welchen Einfluss die Gegenwart von Säuren und Alkalien auf die Selenolbildung hat. Wie zu erwarten war, wirkten selenigsaure Alkalien, sowie selenigsaures Ammoniak nicht auf *o*-Toluylendiamin ein, während verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure die Reaction zwischen *o*-Diaminen und Selendioxyd durchaus nicht stören oder verzögern.

Recht unerwartet war dagegen der Verlauf der Reaction bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

o-Toluylendiamin löst sich in concentrirter warmer Salzsäure leicht unter Bildung des Chlorhydrates auf, welches beim Abkühlen der stark sauren Lösung in feinen Blättchen auskrystallisirt. Bringt man zu dem Krystallbrei die für gleiche Moleküle berechnete Menge Selendioxyd, ebenfalls in concentrirter Salzsäure gelöst und erwärmt gelinde, so löst sich nach einigen Augenblicken Alles zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit auf, welche beim weiteren Erwärmen nach kurzer Zeit reichliche Mengen einer schwerlöslichen Substanz ausscheidet, so dass die ganze Flüssigkeit abermals zu einem Krystallbrei erstarrt.

Zur Reinigung wurden die abgeschiedenen Krystalle auf dem Filter mit Wasser abgewaschen und im Dampfstrom destillirt, wobei die grösste Menge in feine Nädelchen überging, während ein kleines Quantum nichtflüchtiger Substanz zurückblieb. Der mit dem Wasserdampf übergegangene Theil war vollkommen einheitlich und zeigte sofort den allgemeinen Charakter der Selenole, gelbe Färbung der Salze, charakteristischen Geruch, leichte Reducirbarkeit unter Abspaltung von Selenwasserstoff etc.[1]). Der Körper unterschied sich aber sofort

[1]) Die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure ist gelbroth. Die basischen Eigenschaften der Verbindung sind nur schwach.

durch seinen höheren Schmelzpunkt (149 — 150°) und schwerere Löslichkeit von dem bisher bekannten Methylpiaselenol, so dass eine isomere Verbindung vermuthet wurde. Bald aber zeigte die qualitative Prüfung, dass der Körper reichliche Mengen sehr fest gebundenen Chlors enthielt und die Analyse bestätigte das Vorliegen eines Monochlormethylpiaselenols:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5ClN_2Se$
C	36.8	36.28 pCt.
H	2.58	2.16 »
N	11.83	12.09 »

Das Chlor dieser Verbindung vertritt ein Wasserstoffatom des Benzolkerns, denn bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird ein über 100° schmelzendes Chlortoluylendiamin gebildet, welches durch weiteres Behandeln mit Zinn und Salzsäure nicht verändert wird.

Um über den Verlauf der Reaction Aufklärung zu erhalten, wurden zunächst die anderen bei ihr entstehenden Producte einer Untersuchung unterzogen. Bei der Destillation des Chlormethylpiaselenols mit Wasserdampf blieb, wie schon erwähnt, ein schwerlöslicher nicht flüchtiger Rückstand im Destillationskolben; jedoch war die Menge desselben für eine nähere Untersuchung zu klein. In dem löslichen Theil der Reactionsmasse waren ferner kleine Mengen von unverändertem Toluylendiamin nachweisbar und schliesslich machte sich während der Reaction die Entwicklung von Selenwasserstoff bemerkbar und wurden sehr kleine Quantitäten von amorphem Selen abgeschieden. Offenbar hat also das Chlor eines Theiles der vorhandenen Salzsäure direct oder indirect zum Chloriren des Benzolkerns gedient, während der Wasserstoff einen Theil des Selendioxyds zu Selenwasserstoff reducirt hat, so dass der quantitative Verlauf der Reaction etwa der folgende wäre:

$$3\,C_7H_6N_2H_4 + 4\,SeO_2 + 3\,HCl = 3\,C_7H_5ClN_2Se + 8\,H_2O + H_2Se.$$

Dass nebenbei jedoch noch andere Processe ablaufen, beweisen die kleinen Mengen von Selen und von nichtflüchtigem Nebenproduct.

Hiernach war es wahrscheinlich, dass Selendioxyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure chlorirend auf fertig gebildetes Methylpiaselenol einwirkte; dies ist jedoch nicht der Fall. Man kann die genannten Substanzen längere Zeit bis zum Siedepunkt der Salzsäure erhitzen, ohne dass eine Veränderung des Piaselenols eintritt.

Der Einfluss der Salzsäure auf den Verlauf der Reaction muss daher vor der Bildung des Piaselenols stattfinden. Es wäre möglich, dass Selendioxyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure zunächst

chlorirend auf die Aminbase einwirkte und dass sich das entstehende Chlortolylendiamin dann mit noch nicht reducirtem Selendioxyd zu Selenol verbände.

Noch wahrscheinlicher ist die Annahme, dass die Verbindung $SeCl_2(OH)_2$, welche durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Selendioxyd entsteht, auch in der Auflösung des Dioxyds in concentrirter Salzsäure vorhanden ist.

Diese Verbindung würde nach meiner Anschauung mit Toluylendiamin zunächst das Zwischenproduct $C_7H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}SeCl_2$ bilden, welches durch Abgabe der beiden labilen Wasserstoffatome der Imidgruppen an noch vorhandenes Seligsäure-Chlorhydrin in das Dichlorid $C_7H_6N_2SeCl_2$ übergehen könnte. Letztere Verbindung würde schliesslich durch Umlagerung unter Abspaltung von Salzsäure in Methylchlorpiaselenol übergehen.

Eine weitere Untersuchung muss diese Verhältnisse noch völlig aufklären; jedenfalls reizen die angestellten Ueberlegungen dazu, das Verhalten des Selendioxyds in concentrirt salzsaurer Lösung auch anderen Agentien gegenüber zu prüfen, um festzustellen, ob sich auch dort das Vorhandensein der Verbindung $Se(OH)_2Cl_2$ constatiren lässt. Ferner wäre zu versuchen, ob auch die schweflige Säure bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure anders wie gewöhnlich reagirt.

Zum Schlusse sei noch das Verhalten der Selensäure gegen Toluylendiamin erwähnt, welches in einigem Zusammenhang mit der oben angeführten Beobachtung steht, insofern neben der Piaselenolbildung Oxydations- und Reductionsvorgänge stattfinden. Die beiden Körper wirken in der Kälte unter Bildung eines schwerlöslichen Salzes des Diamins auf einander ein. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung färbt sich dieselbe jedoch bald roth und es lässt sich leicht constatiren, dass sich nun Methylpiaselenol gebildet hat, während ein Theil des Diamins zu einem roth gefärbten Producte oxydirt worden ist.

Freiburg i/Br., den 30. März. Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. Baumann.

206. F. Fittica: Ueber das zweite Monobrombenzol.

[Entgegnung.]

(Eingegangen am 6. Mai.)

Vor Kurzem hat A. Hand[1]) neben einem erneuten[2]) Versuch, die Existenz meines vierten Monobromphenols[3]) als unrichtig darzustellen [welchen Versuch ich durch meine erste Erwiderung[4]) als zurückgewiesen betrachte], es unternommen, auch die Existenz des zweiten Monobrombenzols anzugreifen. Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle eine kurze Entgegnung resp. Klarlegung der Sachlage zu bringen, obschon es mir bis jetzt durch die hochgespannten Redactionsgeschäfte (am »Jahresbericht«) nicht möglich war, eingehender mit diesem Körper mich wieder zu beschäftigen.

Zunächst will ich bemerken, dass ich im Herbst 1887 eine Ergänzung meiner Arbeit aus dem Jahre 1886 auf der »British Association« in Manchester zum Vortrage gebracht habe, welcher betreffende Aufsatz allerdings in den »Reports of the British Association« f. 1887 nur dem Titel nach (S. 649) genannt ist, welches Schicksal sämmtlichen dort deutsch vorgetragenen Abhandlungen widerfuhr. In diesem Vortrage habe ich mitgetheilt, dass man im Uebrigen nach der früher (l. c.) gegebenen Vorschrift zu verfahren habe, jedoch mit der Vorsicht (und Geduld resp. peinlichster Sorgfalt), dass man unter Abkühlung mit Wasser die Reactionstemperatur, bei welcher erhebliche Mengen Bromwasserstoff entweichen, bis 20° steigen und nunmehr bei dieser Temperatur langsam und stetig einwirken lässt. Man erhält dann nachweislich bei der Rectification aus dem Wasserbade (nach üblicher, vorhergehender Reinigung) weder Bromäthyl noch Benzol, sondern es destillirt die Hauptmenge, nachdem bis 60° kein Tropfen übergegangen, zwischen 68 und 70°, sodann eine kleine Portion zwischen 74 und 76°, bis endlich bei 78 oder 79° der letzte Tropfen destillirt. Die erste Fraction stellt das beschriebene Monobrombenzol-Benzol der Formel $(C_6H_5Br)_2 . C_6H_6$, die zweite die andere Molekülverbindung $C_6H_5Br . C_6H_6$ vor. Niemals gelang es mir nun (es ist nicht zuviel gesagt, wenn ich behaupte, 30 Versuche und darüber dieser Art ausgeführt zu haben), in den Fractionen durch den Siedepunkt Bromäthyl nachweisen zu können, da stets sowohl die eine wie die andere Fraction wiederum bei 60°

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 256, 264.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 234, 129 (1886).

[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 176 (1883); New-York Acad. Ann. 3, 67 (1884) und Ann. chim. phys. [6] 4, 561 (1885).

[4]) Diese Berichte XIX, 2632.

[5]) Diese Berichte XIX, 2634.

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITE DE PARIS ORSAY

zu sieden begann, nunmehr aber bei ca. 82° (bei Anwendung des Wasserbades) aufhörte zu destilliren, 5—6 mal wiederholte Fractionirungen änderten daran nichts. Uebrigens muss erwähnt werden, dass bei der früher beschriebenen (l. c.) Bromirung unter Umständen nicht 13, sondern bis 15 g amorpher Phosphor (auf 160 g Brom mit 80 g Benzol und 50 g Alkohol) verwendet werden müssen, nämlich so viel, als davon noch absorbirt wird, damit man sicher ist, sämmtliches überschüssige Brom aus der Reactionsmasse zu entfernen. Verfährt man anders, resp. nimmt man die Reactionstemperatur höher als oben angegeben, so erhält man andere Producte, unter welchen ich Bromäthyl (dem Siedepunkte nach) manchmal in grösserer Menge abscheiden konnte.

Hand gegenüber bemerke ich ausdrücklich, dass ich das neue Brombenzol nur aus den obigen, analysenreinen Molekülverbindungen (die Hand anscheinend gar nicht erhalten) zur Abscheidung brachte. — Von derjenigen der Formel $(C_6H_5Br)_2 . C_6H_6$ (Siedepunkt 68°), welche hierzu hauptsächlich diente, gebe ich als Ergänzung zu der früher angeführten Brombestimmung noch die nachstehende (in Manchester bereits erwähnte) Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung: 0.3022 g Substanz gaben 55.59 pCt. Kohlenstoff und 4.80 pCt. Wasserstoff (Berechnet: C = 55.10 und H = 4.08 pCt.) — Aus dem Rohproducte als solchem habe ich niemals, wie ich es Anfangs versuchte, das Präparat gewinnen können. Die auf solche Art erhaltenen, um 60° siedenden Producte zeigten bei der Analyse stets die verschiedenartigsten Resultate und habe ich dieselben daher nicht weiter berücksichtigt, ferner kann ich jetzt über die Eigenschaften des neuen Brombenzols ergänzend hinzufügen, dass dasselbe allerdings, wie ich vermuthete, den Siedepunkt 62° zeigt, natürlich constant, nach wiederholter Rectification. Trotz dieses niedrigen Siedepunkts hat aber der Körper mit den aromatischen Verbindungen die Eigenschaft gemein, das Brom sehr fest gebunden zu enthalten. Mit der üblichen starken, chlorfreien Salpetersäure war es selbst bei 200° nicht möglich, sämmtliches Brom darin zur Zersetzung zu bringen. Nur durch die Verbrennung mit Kalk gelang es, ein leidlich gutes analytisches Resultat zu erhalten, wie folgende Analyse beweist:

0.4800 g Substanz gaben 0.5672 g Bromsilber, entsprechend 50.29 pCt. Br (berechnet für C_6H_5Br: Br = 50.95 pCt.).

Dass es sonst, zwar nicht constant, wie mein neues Brombenzol, aber für ein einziges Mal bei ähnlicher Temperatur wie dieses siedende Gemische aus Bromäthyl und Benzol giebt (gemäss den Ausführungen von Hand), bezweifle ich keineswegs.

Anschliessend an Obiges möchte ich noch mittheilen, dass ich, wenn ich genau und sorgfältig nach dem beschriebenen Verfahren arbeitete, aus dem im Destillationskolben auf dem Wasserbade ver-

bleibenden Rückstande gewöhnliches Brombenzol (Siedepunkt 155°) nicht eine Spur abzuscheiden vermochte. Dieser Rückstand, der übrigens bei einer jeden Operation nur sehr gering war, siedete vielmehr über freiem Feuer nur unter Entbindung von Bromwasserstoff, also unter Zersetzung. Destillirte ich ihn jedoch mit Wasserdampf, so erhielt ich ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches bei der Analyse Zahlen gab, die einigermaassen auf ein Dibrombenzol passten. Ob hier eins von den gewöhnlichen, oder vielleicht ein neues Dibrombenzol vorlag, habe ich bis jetzt nicht constatiren können, doch erscheint mir die Bildung dieser Verbindung bemerkenswerth. Sobald mir die angestrengte Redactionsthätigkeit es gestattet, werde ich hierin das Nöthige ergänzen.

Endlich sei es mir erlaubt, an dieser Stelle noch folgendes zu bemerken. Es ist ein alter Erfahrungssatz: »si duo faciunt idem, non est idem«. Für die Darstellung der von mir bereiteten neuen Benzolderivate ist die äusserste Vorsicht, die peinlichste Sauberkeit, die weitgehendste Geduld erforderlich. Dass ich diese Tugenden selbst besitze, kann ich natürlich auf dem Papiere und auch sonst schwerlich jemandem beweisen. Aber ich darf es doch wohl gegenüber den mannigfaltigsten, von den verschiedensten Seiten gegen mich gerichteten Angriffen einmal hervorheben, dass ich seit nunmehr über 13 Jahren, innerhalb welchen ich die ersten, gegen die Benzolhypothese verstossenden Entdeckungen machte, in Selbstcontrole und peinlichster Gewissenhaftigkeit es an nichts oder wenig habe fehlen lassen. Die Zeit wird und muss lehren, ob die in Rede stehende Hypothese, deren Genialität von niemandem mehr als von mir anerkannt worden ist und auch heute nebst derjenigen seines Urhebers, dem ich als meinem einstigen Lehrer persönlich sehr viel verdanke, nach wie vor anerkannt wird — ob diese Hypothese nicht ähnlich wie andere, verflossene, nur ein, wenn auch an sich bedeutendes, Uebergangsstadium repräsentire. Sie lässt sich, was Fruchtbarkeit und Genialität betrifft, nur mit der Phlogistontheorie vergleichen, deren Epoche die zahlreichsten Entdeckungen, die hervorragendsten chemischen Leistungen veranlasste. Letztere Lehre erwies sich aber trotzdem als unhaltbar, sie erwies sich als ein Uebergangsstadium, wie es nun einmal eine jede wissenschaftliche Epoche ausnahmslos ist.

207. Otto Pettersson und A. Smitt: Eine neue Methode zur Bestimmung des freien und gebundenen Kohlenstoffs in Eisen und Stahl.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Eine gewogene Menge von 0.4 bis 0.8 g des Eisens, wovon am besten ein einziges Stück dünn gehämmertes oder gewalztes Blech oder auch Feil- oder Drehspähne geeignet ist, wird in schmelzendem Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die Operation verläuft rasch und glatt in 5—12 Minuten [1]). Aus dem Eisen entsteht Ferrisulfat, wobei sich eine äquivalente Menge schweflige Säure entwickelt. Der gebundene Kohlenstoff oxydirt sich zu Kohlensäure; der Graphit restirt in glänzenden krystallinischen Blättern, welche unter dem Mikroskop vollkommen ähnlich dem natürlichen Graphit aussehen.

Durch Ueberleiten von kohlensäurefreier Luft wird die schweflige Säure und die Kohlensäure entfernt und in einer abgemessenen Menge von Natron- und Barytlauge absorbirt, wobei Baryumsulfit und Carbonat ausfallen.

Ersteres wird durch Permanganat im geringen Ueberschuss zu Sulfat oxydirt, wonach die Lösung mit Salpetersäure sauer gemacht und die Kohlensäure nach der im folgenden Aufsatz beschriebenen Methode bestimmt wird, wobei ein kleines Stück Aluminiumdraht als Gasentwickler dient.

In der Kalium-Ferrisulfatschmelze befindet sich der graphitische Kohlenstoff. Diese Schmelze ist nach dem Erstarren vollkommen weiss und löst sich leicht beim Erwärmen mit Salzsäure. Der Graphit wird auf ein kleines Platinfilter mit Asbest genommen, getrocknet, gelinde geglüht und gewogen. Danach leitet man einige Minuten einen Luftstrom, mit nitrösen Dämpfen beladen, durch ein Glasrohr, woran der Stiel des Platinfilters (welches im Glühen gehalten wird) angesetzt ist. Nachdem der Graphit verbrannt ist, wägt man das Filter, welches dann unmittelbar zu einer neuen Bestimmung dienen kann.

Das Ausarbeiten und die Prüfung der obigen Methode hat mehr als drei Jahre beansprucht, ehe die gewünschte Genauigkeit [2]) von 0.01 bis 0.02 pCt. durch die Vervollkommnung des Verfahrens gesichert wurde. Wir besitzen deshalb ein grosses Material von Be-

---

[1]) Bei Anwendung von Feil- oder Drehspähnen dauert die Aufschliessung länger.

[2]) Bei der Analyse von kohlenstoffarmen Eisensorten. Bei Gusseisen und kohlenstoffreicheren Eisensorten braucht man dieser Genauigkeit nicht nachzustreben und benutzt kleinere Proben, etwa 0.2 bis 0.3 g, zur Analyse.

leganalysen. Da aber jetzt eine vergleichende Arbeit über sämmtliche Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen in Aussicht gestellt wird, woran wir uns zusammen mit mehreren in- und ausländischen Chemikern betheiligen werden, halten wir es für gerathen, die Einzelheiten der Methode und der Versuche später in analytischen Fachzeitschriften zu publiciren und zwar zuerst in »Svenska Jernkontorets Annalen«.

Stockholms Högskolas Laboratorium, Mai 1890.

---

208. Otto Pettersson: Kohlensäurebestimmungsmethode.

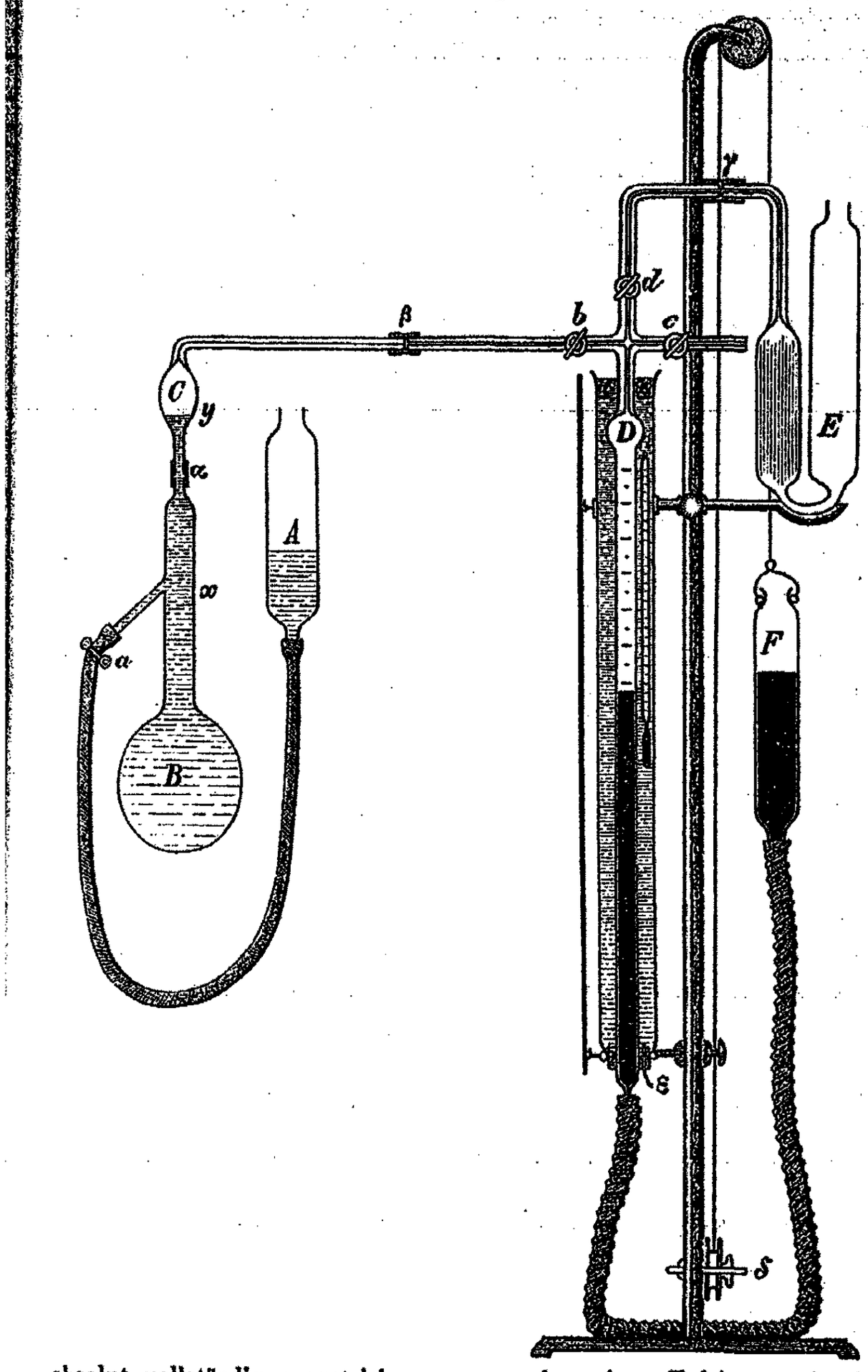
(Eingegangen am 13. Mai.)

In dem Folgenden beschreibe ich ein generelles Verfahren, Kohlensäure in allen festen und flüssigen Substanzen quantitativ zu bestimmen. Besonders eignet sich dasselbe zur Bestimmung der Kohlensäure im gelösten oder theilweise gebundenen Zustand wie z. B. in natürlichem Quellen- oder Meerwasser.

Die kohlensäurehaltige feste Substanz oder Flüssigkeit wird in einem Kochkolben *B* mit verdünnter Säure *in vacuo* gekocht und die Kohlensäure zugleich durch Wasserstoff verdrängt, welcher sich von einem kleinen Stück Eisen- oder Aluminiumdraht in *B* entwickelt. Diese Wasserstoffentwicklung ist unumgänglich nothwendig, theils um den letzten Rest der Kohlensäure zu verdrängen, theils um das sonst am Ende des Versuchs auftretende heftige Stossen der luftfreien Flüssigkeit zu vermeiden. Um nicht von grossen Wasserstoffquantitäten bei dem Messen der Gase belästigt zu werden, wird das kleine Stück Eisendraht in ein längeres Stück capillares Glasrohr hineingeschoben (wenn man Salzsäure anwendet). Benutzt man Salpetersäure — wie es bei der in dem vorhergehenden Aufsatz von mir und A. Smitt angegebenen Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen aus gewissen Gründen nothwendig ist — so liefert ein kleines Stück Aluminiumdraht mit Platindraht umwunden gerade die minimale Gasmenge, welche man zur Vertreibung der Kohlensäure braucht.

Die bei dem Kochen entwickelten Gase werden in der Bürette *D* über Quecksilber im feuchten Zustand gemessen, wonach die Kohlensäure in gewöhnlicher Weise durch Absorption mittelst Kalilauge im Orsat-Rohr *E* zu entfernen ist. Die rückständige kohlensäurefreie Luft kann man jedesmal durch den Hahn *c* nach Belieben ganz oder theilweise entfernen, wonach man durch Senken des Quecksilberreservoirs *F* die Bürette und den Raum oberhalb der Flüssigkeit in *C* beliebig evacuirt, so dass das Kochen unter einem geringen Druck

vor sich geht. Die Kohlensäure wird dann sanft ohne jegliches Stossen und zwar unter Mitwirkung des nascirenden Wasserstoffes



absolut vollständig ausgetrieben, was nach meiner Erfahrung durch Kochen allein niemals gelingt.

Damit nicht zu viel Wasserdampf mit den Gasen nach *D* überdestillirt, hält man während des Kochens den Hahn *b* meistentheils geschlossen und öffnet ihn nur, wenn man den Gasinhalt aus *C* nach *D* saugen will. Das Ansatzrohr des Helms *C* ist haarfein, die übrigen Röhren sollen zwar eng aber nicht capillar sein. Gewöhnlich findet man am Ende des Versuches eine kleine Wasserschicht von etwa 0.3 bis 0.5 ccm oberhalb des Quecksilbermeniscus in *D*. Man hebt das Reservoir *F*, öffnet *b* und treibt dieses Wasser durch die Röhrenleitung nach *C* zurück, ehe man das letzte Auskochen vornimmt. Die Details des Verfahrens sind folgende:

Man füllt die zu analysirende Flüssigkeit durch ein Trichterrohr in den Kolben *B* bis zur Marke *x* und wirft den Metalldraht (den Wasserstoffentwickler) hinein. Der birnenförmige Helm *C* wird mittelst dicken Gummischlauchs von passender Weite bei *α* luftdicht mit dem Hals des Kolbens und bei *β* mit dem Ansatzrohr der Bürette verbunden. Alle Verbindungen müssen durch Umbinden mit Kupferdraht gesichert werden. Man giesst eine hinreichende Quantität verdünnter Salz- oder Salpetersäure in *A*, öffnet die Hähne *a* und *b* (*c* und *d* bleiben geschlossen) und senkt *F* durch Drehen der kleinen mit einer Hemm-Schraube versehenen Walze *δ*. Dabei fliesst Quecksilber aus der vorher gefüllten Bürette und zugleich dringt verdünnte Säure aus *A* in *B* hinein. Sobald dieselbe bis zur Marke *y* steigt, schliesst man den Schraubenquetschhahn *a*, fährt aber fort die Bürette *D* zu entleeren, wodurch in *C* ein luftverdünnter Raum entsteht. Man schliesst *b* und hebt *F*, bis das Quecksilber in *D* und *F* anscheinend gleich hoch steht. Dann öffnet man *d*, bläst durch *s* einige grosse Luftblasen in das Mantelrohr hinein, welche in dem Wasser aufsteigend eine gleichförmige Temperaturvertheilung darin bewirken, und stellt in gewöhnlicher Weise das Niveau der Natronlauge im Orsat-Rohr *E* scharf auf die Marke der Capillarröhre ein. Man notirt das Gasvolum in *D*, die Temperatur und den Barometerstand und führt danach das Gasgemisch in *E* ein. Nach ein paar Minuten ist die Kohlensäure absorbirt und das rückständige Gasvolum wird in der eben beschriebenen Weise in der Bürette gemessen. Durch Wiederholung der Operation überzeugt man sich, dass die Absorption vollständig gewesen.

Die Luft, welche man durch Evacuiren erhalten, zeigt einen sehr geringen Kohlensäuregehalt, welcher hauptsächlich der in *C* vorhandenen Zimmerluft entstammt. Nur wenn die Flüssigkeit in *B* sehr viel Kohlensäure gelöst hat, findet man in der Saugluft mehr als 0.03 ccm Kohlensäure.

Nun beginnt das eigentliche Auskochen der Flüssigkeit in *B* durch Erhitzen mittelst eines Kranzbrenners. Zuerst treibt man jedoch so viel von der Saugluft (durch den Hahn *c*) aus *D*, dass nur etwa 13 ccm darin zurückbleiben. Ungefähr die Hälfte von dieser Luft führt man

in *E* über, schliesst *d* und senkt *F*, bis der Druck in *D* nur etwa 110—130 mm beträgt. Oeffnet man jetzt *b*, so kommt die Flüssigkeit in *B* rasch in's Sieden und die darin gelösten Gase gehen nach *D* über, ohne merkbare Mengen von Wasser mitzuführen. Kleine Wassertropfen, welche sich in der Capillare ansammeln, kann man durch rasches Heben von *F* nach *C* zurückführen. Uebrigens braucht man den Hahn *b* nicht beständig während des Kochens offen zu halten, sondern nur zeitweise, wenn man das in *C* angesammelte Gas in *D* überführen will. Zuerst entwickelt sich das Gas in *B* moussirend, schliesslich in grossen Blasen aber niemals stossend. Sobald sich die Bürette *D* mit Gas unter $^1/_6$ oder $^1/_7$ Atmosphärendruck gefüllt hat, schliesst man *b* und bestimmt die Kohlensäure in dem Gasgemisch wie früher. Dabei braucht das Kochen in *B* nicht aufzuhören, man macht nur die Flamme kleiner. Man muss gewöhnlich drei, bisweilen vier solche Operationen ausführen, bis man ein ganz kohlensäurefreies Gasgemisch in *D* erhält. Hat man nach 10—15 Minuten nicht mehr als 0.03 oder 0.02 ccm Kohlensäure erhalten, so kann man aufhören, weil dann sämmtliche Kohlensäure aus *B* entfernt ist, wie man sich leicht überzeugen kann. Um eine Idee von dem Verlauf einer solchen Analyse zu geben, mögen einige Beispiele am Platze sein:

I. Kohlensäurebestimmung in 282 ccm Meerwasser (Skagerack 445 m Tiefe). 1. Saugluft = 0.04 ccm Kohlensäure. 2. Erstes Auskochen 15' = 12.18 ccm. 3. Zweites Auskochen 15' = 1.44 ccm. 4. Drittes Auskochen = 0.22 ccm. 5. Viertes Auskochen = 0.05 ccm. Zusammen Kohlensäure (reducirt auf 0° und 760 mm) im Liter Meerwasser = 46.04 ccm.

II. Kohlensäurebestimmung in 0.0424 g Calciumcarbonat (isländischer Kalkspath). In 4 Operationen wurden erhalten 9.46 ccm Kohlensäure bei 0° und 760 mm = 0.0186 g, berechnet = 0.01865 g Kohlensäure.

III. Kohlenstoffbestimmung in Eisen (siehe den vorhergehenden Aufsatz). 1. Aus 0.3406 g Gusseisen wurden erhalten = 22.62 ccm Kohlensäure bei 0° und 760 mm, entsprechend einem Gehalt von 3.56 pCt. gebundenem Kohlenstoff. 2. Aus 0.4321 g Eisen von derselben Sorte erhielten wir = 28.84 ccm Kohlensäure, entsprechend einem Gehalt von 3.578 pCt. gebundenem Kohlenstoff.

Diese Methode hat neulich eine weitgehende Anwendung gefunden bei der Mitte Februar dieses Jahres von uns ausgeführten hydrographischen Untersuchung des Skagerack und Kattegatt. Mittelst derselben wurde die Kohlensäure in mehr als 110 Wasserproben bestimmt, welche in evacuirten Röhren während der Expedition von allen Tiefen des Meeres genommen und in zugeschmolzenem Zustande aufbewahrt wurden. Es muss bemerkt werden, dass in solchen Analysen, wo nicht gelöste Kohlensäure, sondern der Kohlensäuregehalt einer festen Substanz wie in II und III bestimmt werden soll, man durch eine besondere Analyse den Kohlensäuregehalt des destillirten Wassers feststellen muss.

Der Apparat lässt sich leicht reinigen. Man löst den Schlauch

von der Bürette und reinigt dieselbe mittelst einer kleinen Federfahne, befestigt an einem eisernen Draht. Gewöhnlich braucht man nur destillirtes Wasser durch *c* einzunehmen und die Bürette damit auszuspülen.

Die Dimensionen sind an der Figur in $^1/_6$ Grösse gegeben. Die gewöhnlichen Kochkolben halten etwa 580 ccm bis zur Marke *y*. Die Bürette enthält bis zum ersten Strich 13 ccm, im Ganzen 48 ccm. Franz Müller in Bonn fertigt die Glastheile oder den ganzen Apparat in der sorgfältigsten Weise.

Stockholm, 10. Mai 1890. Högskolas Laboratorium.

---

209. W. E. Stone: Zur Kenntniss der Kohlenhydrate der Süsskartoffel (Batatas edulis).

(Eingegangen am 12. Mai.)

In den Vereinigten Staaten findet die spanische oder Süss-Kartoffel (Batatas edulis) vielfach als Gemüse Anwendung und sie ersetzt in den südlichen Staaten die gewöhnliche Kartoffel (Solanum tubriosum) fast vollständig.

Obgleich der süsse Geschmack dieser Kartoffel längst bekannt ist, fehlt es doch in der Literatur an wirklich zuverlässigen Angaben über die Art des Zuckers oder der Substanz, welche diesen Geschmack veranlasst, denn es ist zwar in manchen Analysen Rohrzucker angeführt, es ist jedoch nirgends wirklich bewiesen, dass der vorhandene Zucker Rohrzucker ist, denn die bisher angewandten Methoden sind hierzu nicht genügend und jedenfalls weniger beweisend als die Abscheidung des Rohrzuckers in Substanz.

Wenn man etwas frische, fein zerriebene Süsskartoffel mit kaltem Wasser mischt, nach einiger Zeit abfiltrirt und die gelbliche Flüssigkeit mittelst Fehling'scher Lösung auf reducirenden Zucker prüft, bekommt man meistens keine Reduction. Nur bei ziemlich alten und verwelkten Kartoffeln habe ich eine Reduction bemerkt, aber selbst in diesen Fällen war die Reduction immer nur minimal. Untersuchungen von verschiedenen Sorten gaben immer den obigen Erfolg. Die frische Süsskartoffel enthält also keinen reducirenden Zucker. Sie enthält aber ein Kohlenhydrat, welches mit grösster Leichtigkeit reducirenden Zucker liefert, wie dies seit langer Zeit bekannt ist und sich sofort zeigt, wenn man den obigen Auszug der Kartoffel mit etwas einer verdünnten Säure erwärmt und dann mit Fehling'scher Lösung prüft.

Um den vorhandenen Zucker zu isoliren, wurden 300—400 g der frisch zerriebenen Kartoffeln mit starkem Alkohol am Rückfluss-

kühler gekocht. Aus diesem alkoholischen Auszug gelang es, durch Filtriren, Verdunsten und Reinigen mit Thierkohle auf die gewöhnliche Weise eine krystallinische Substanz zu gewinnen und diese durch mehrmaliges Umkrystallisiren auf einen hohen Grad der Reinheit zu bringen. Dieses Product war schneeweiss, krystallinisch und schmeckte sehr süss. Es reducirte Fehling'sche Lösung nicht direct, wohl aber nach der Hydrolyse mit wenig Salzsäure. Presshefe erregte eine lebhafte, normale Gährung innerhalb weniger Stunden. In 10procentiger Lösung zeigte es in dem Laurent'schen Polarisationsapparat die specifische Drehung. ($\alpha_D = 65.7°$.) Demnach war der Zucker unzweifelhaft Rohrzucker (Sucrose).

Um den Procentgehalt der Süsskartoffel an Rohrzucker zu bestimmen, schien mir die Polarisation eines alkoholischen Auszuges anwendbar, denn die Abwesenheit reducirenden Zuckers entfernt einen wichtigen Einwand gegen die Zuverlässigkeit dieser Methode und es bleibt höchstens der Einwand, dass neben dem Rohrzucker noch andere, in Alkohol lösliche invertirbare Kohlenhydrate gegenwärtig seien. Letzterer Umstand kann jedoch nur wenig Einfluss üben, da jedenfalls nur wenig dieser etwaigen anderen Stoffe gegenwärtig ist.

Gewogene Mengen von zwei Sorten Süsskartoffeln wurden mit starkem Alkohol im Soxhlet'schen Apparat extrahirt, die alkoholischen Lösungen zu 100 ccm aufgefüllt und auf übliche Weise im Polarisations-Apparat untersucht. Für eine Sorte (»American Red«) fand ich in zwei Bestimmungen 2.10 und 2.09 pCt. an Rohrzucker. Für die zweite Sorte (Southern Queen) wurde 1.44 pCt. gefunden. Die Lösungen waren klar und hell und die Resultate befriedigend, obgleich etwas niedriger als diejenigen, welche in älteren mittelst der Inversions- und Reductionsmethoden erhalten waren.

Wie die gewöhnliche Kartoffel (Solanum) enthält die Süsskartoffel sehr viel Stärke, was mittelst der Jodreaction ersichtlich ist. Rohrzucker und Stärke sind also die Hauptbestandtheile der Süsskartoffel. Interessant schien mir, dieselbe nicht nur im frischen Zustand, sondern auch in demjenigen zu untersuchen, in welchem sie als menschliches Nahrungsmitttel verwandt wird, nämlich im gerösteten oder gebackenen Zustand. Stampft man eine gebackene Süsskartoffel mit kaltem Wasser zusammen, so erhält man eine leicht filtrirbare, helle Flüssigkeit. Aus dieser Lösung wird, wenn man das doppelte Volumen starken Alkohols zugiebt, ein voluminöser weisser Niederschlag gefällt. Durch wiederholtes Waschen mit Alkohol und zuletzt Aether wurde derselbe schneeweiss, pulverig und nicht mehr hygroskopisch an der Luft. Diese Substanz war leicht löslich in kaltem Wasser und gab mit Jod eine intensiv violette oder röthliche Färbung, welche ganz anders als die gewöhnliche Jodstärkereaction ist. Sie schmeckte nicht süss und reducirte Fehling'sche Lösung nur wenig

und auf ganz anormale Weise. In dem obengenannten Polarisations-Apparat wurde die specifische Drehung dieser Substanz als $[\alpha]_D = 176.3^0$ bestimmt. Diese Substanz ist augenscheinlich eins von den Umwandlungsproducten zwischen Stärke und Dextrose. Die Drehung erinnert an diejenige des Maltodextrins ($[\alpha]_D = 174.5^0$) und die Jodreaction ist diejenige, welche die gewöhnlichen Dextrine zeigen. Jedenfalls ist die gefällte Substanz ein lösliches Umwandlungsproduct der Backhitze auf die Stärke.

Das Filtrat von diesem durch Alkohol gefällten Product gab nach dem Verdunsten einen gelben, süssen, Fehling'sche Lösung stark reducirenden Syrup. Trotz vieler Mühe und Anwendung der gewöhnlichen Mittel konnte dieser nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Die Phenylhydrazinverbindung zeigte die Eigenschaften des Phenylglucosazons und schmolz zwischen 200° und 204°. Die gebackenen Süsskartoffeln enthalten also Dextrose und Glycosen, welche von dem ursprünglichen Rohrzucker oder von der umgewandelten Stärke herstammen.

Schlüsse aus obiger Untersuchung:

In der Süsskartoffel kommt reducirender Zucker nicht vor, sondern Rohrzucker.

Die Quantität desselben beträgt $1^1/_2$—2 pCt.

Das Backen wandelt einen beträchtlichen Theil der Stärke in eine lösliche Form um und zu gleicher Zeit wird der Rohrzucker zu Glucose hydrolysirt.

Chemisches Laboratorium, Purdue University, La Fayette, Indiana, U. S. A.

---

210. Ernst Stuffer: Ueber die Spaltbarkeit der Sulfone.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Unter den in den letzten Jahren dargestellten Sulfonen verschiedener Constitution ist wiederholt eine Eigenschaft bestimmter Sulfone beobachtet worden, welche den am längsten bekannten Sulfonen nicht zukommt, nämlich die Verseifbarkeit. Man kennt bis jetzt Mono-, Di- und Trisulfone; bei den Di- und Trisulfonen sind zu unterscheiden diejenigen Körper, bei welchen die Sulfonreste an einen oder an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Disulfone der letzteren

Art sind zuerst von Otto und seinen Schülern[1]) genau untersucht worden. Disulfone, in welchen die Sulfongruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet sind, und Trisulfone von verschiedener Constitution sind im Laboratorium von Professor Baumann[2]) dargestellt worden. Bei den Di- und Trisulfonen hat man nach anderer Richtung wieder zu unterscheiden zwischen solchen mit ringförmiger Bindung und solchen, die offene Ketten bilden. Bei allen diesen Körpern hat man einerseits die grosse Beständigkeit und Unverseifbarkeit der Sulfone beobachtet, andrerseits sind Sulfone erhalten worden, welche durch Alkalien verseifbar sind. Bei dieser Verseifung werden ein oder mehrere Sulfongruppen in Form von Sulfinsäure abgespalten. Das erste Beispiel von verseifbaren Sulfonen haben Otto und Damköhler[3]) genauer kennen gelehrt in dem Aethylendiphenylsulfon, welches beim Erhitzen mit Alkalien zerlegt wird in Phenylsulfonäthylalkohol und Benzolsulfinsäure. Bei den Monosulfonen zeigte sich das erste Beispiel der Verseifbarkeit in den von Baumann[4]) dargestellten Oxydationsproducten der Mercaptursäuren, welche von König[5]) genauer untersucht worden und als die α-Phenylsulfonderivate der α-Amidopropionsäure erkannt worden sind. Bei Disulfonen ist die Abspaltung der Sulfongruppen bei dem β-Diäthylsulfonbuttersäureester von Baumann[6]) und Autenrieth[7]) beobachtet worden. Bei den ringförmig gebundenen Disulfonen, welche Fasbender[8]) aus Aethylenmercaptan und Aldehyden bezw. Ketonen dargestellt hat, wird unter Einwirkung von Alkalien gleichfalls eine Verseifung hervorgerufen. Im Gegensatz hierzu sind die ringförmig gebundenen Trisulfone, welche durch Oxydation von Trithioaldehyden[9]) und Trithioketon[10]) dargestellt werden, von allergrösster Beständigkeit, sie werden durch Alkalien auch beim Erhitzen auf hohe Tempera-

---

[1]) R. Otto, diese Berichte XIII, 1272; XVIII, 154.
R. Otto und H. Damköhler, Journ. für prakt. Chem. 30 [2] 171 und 321.
R. Otto und A. Rössing, diese Berichte XX, 185.

[2]) E. Baumann, diese Berichte XIX, 2806.
R. Escales und E. Baumann, diese Berichte XIX, 2814.

[3]) R. Otto und H. Damköhler, Journ. für prakt. Chem. 30 [2] 171 und 321.

[4]) Diese Berichte XVIII, 892.

[5]) Die Oxydationsproducte der Mercaptursäuren, Inaug.-Dissert. Erlangen, 1887.

[6]) Diese Berichte XIX, 2810.

[7]) Zur Kenntniss der substituirten Crotonsäuren, Inaug.-Dissert. Erlangen, 1888, S. 42.

[8]) Diese Berichte XXI, 1473.

[9]) E. Baumann und R. Camps, diese Berichte XXIII, 69.

[10]) E. Baumann und E. Fromm, diese Berichte XXII, 2592 und 2600.

turen nicht verändert. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baumann habe ich eine grössere Zahl von Sulfonen verschiedener Constitution dargestellt, um an der Hand eines grösseren Beobachtungsmateriales Gesetzmässigkeiten aufzusuchen, von welchen die Spaltbarkeit der Sulfone beeinflusst wird.

Zunächst wurde eine grössere Zahl von Disulfonen, die zum Theil von Baumann und Fromm[1]) schon beschrieben worden sind, von der Formel $CH_2(SO_2R)_2$ und $CHR'(SO_2R)_2$ hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Alkalien untersucht. Dabei ergaben quantitative Versuche, dass durch wässriges Alkali beim Kochen keine merkbare Verseifung bewirkt wird. Um den Einfluss festzustellen, welchen die Beschaffenheit der an Schwefel gebundenen Seitenkette auf die Spaltbarkeit ausübt, habe ich eine Reihe von Disulfonen dargestellt, welche aus Propyl-, Butyl- und Amylmercaptan durch Condensation mit Aceton und Oxydation der dabei gebildeten Mercaptole gewonnen wurden. Es zeigte sich, dass die Zahl der Kohlenstoffatome, die mit dem Schwefel bezw. der Sulfongruppe verbunden sind, auf die Spaltbarkeit derselben ohne Einfluss war, indem alle letztgenannten Körper bei der Behandlung mit Alkalien nicht verseift wurden. Ebenso verhalten sich die Disulfone, welche aus dem Trimethylenbromid dargestellt wurden. Von diesen gelangten zur Untersuchung das Trimethylendiäthylsulfon (Schmp. 183°) und das Trimethylendiphenylsulfon (Schmp. 125—126°). Beide Körper sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, sie werden von Alkalien auch bei tagelangem Erhitzen nicht verändert.

Ganz anders verhält sich das dem Trimethylendiphenylsulfon isomere Propylendiphenylsulfon, $CH_3.CH.(SO_2C_6H_5).CH_2(SO_2C_6H_5)$, welcher Körper farblose, glänzende, bei 113—114° schmelzende Krystalle bildet. Das Propylendiphenylsulfon erwies sich in seinem Verhalten gegen Alkalien als das Analogon des Aethylendiphenylsulfons, indem es wie dieses beim Erhitzen mit Alkalien mit Leichtigkeit eine Phenylsulfongruppe in Gestalt von Benzolsulfinsäure abspaltet. Die Abspaltung einer Sulfongruppe erfolgt hier völlig quantitativ. Das andere, bei der Spaltung gebildete Product, welches entweder Phenylsulfonpropyl- oder Phenylsulfonisopropylalkohol oder ein Gemenge beider sein muss, ist, da diese Frage für die gegenwärtige Untersuchung nicht von Belang ist, nicht näher untersucht worden.

Ich habe mich auch mit der Darstellung anderer Disulfone, welche Homologe des Aethylen- und Propylendiphenylsulfons sind, beschäftigt, wobei ich vom Isobutylenbromid und Amylenbromid ausging, bin aber bei diesen Versuchen zu demselben Resultat gelangt, welches Otto in einer vorläufigen Mittheilung im letzten Hefte der Berichte mit-

[1]) E. Fromm und E. Baumann, diese Berichte XXII, 1035.

theilt, dass nämlich diese Körper bei der Einwirkung von Phenylmercaptan in alkalischer Lösung keine Substitution durch den Mercaptanrest bewirken lassen, sondern unter Bildung von Phenyldisulfid und Brom-Abspaltung Alkylene liefern. Auch bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf die Dibromide erhielt ich so gut wie gar keine Ausbeuten an dem entsprechenden Disulfon. Da Otto in der genannten Mittheilung die Darstellung von Disulfonen der Alkylene sich vorbehalten hat, habe ich meine in dieser Richtung unternommenen Versuche aufgegeben.

Man könnte aus dem Verhalten von Aethylen- und Propylendisulfon gegenüber Alkalien denken, dass je eine der beiden Sulfongruppen anders gebunden sei wie die zweite (Benzolsulfinsäureester). Allein das Verhalten anderer Körper zeigt, dass eine solche Auffassung nicht gerechtfertigt wäre, denn es giebt Disulfone, welche durch Alkalien in der Art zerlegt werden, dass die beiden Sulfongruppen der Reihe nach hintereinander in Form von Sulfinsäure abgespalten werden. Als wichtigstes Beispiel für dieses Verhalten ist der β-Diäthylsulfonbuttersäureester[1]) zu nennen, der durch Alkalien in der Kälte unter Abspaltung von Aethylsulfinsäure und Bildung von β-Aethylsulfonisocrotonsäure gespalten wird, welch' letztere schon bei schwachem Erhitzen mit Alkalien unter erneuter Abscheidung von Aethylsulfinsäure in Tetrolsäure verwandelt wird[2]):

Die Disulfone, welche von Acetessigester sich ableiten, machen somit eine Ausnahme in ihrem Verhalten gegen Alkalien von sämmtlichen anderen Disulfonen. Da die vom Aceton abgeleiteten Sulfone z. B. Sulfonal u. A. gegen Alkalien durchaus beständig sind, so muss die leichte Veränderlichkeit der sonst den letzteren ganz ähnlichen Disulfone, welche vom Acetessigester deriviren, durch das Vorhandensein der Carboxylgruppe in denselben bedingt sein.

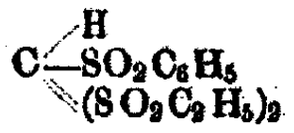
Dagegen zeigen von den Disulfonen, in welchen die Sulfongruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen sich befinden, nur diejenigen Verseifbarkeit, in welchen die Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Diphenylsulfonmonobrompropan und Triphenylsulfonpropan.

Man kennt bis jetzt zwei Arten von Trisulfonen: 1. die von Baumann, Fromm und Camps[3]) dargestellten Oxydationsproducte der Trithioaldehyde und des Trithioketons, welche als Substitutions-

[1]) Baumann, diese Berichte XIX, 2810.
[2]) Autenrieth, loc. cit.
[3]) E. Baumann und E. Fromm, diese Berichte XXII, 2592 und 2600. E. Baumann und R. Camps, diese Berichte XXIII, 69.

producte des Trimethylentrisulfones anzusehen sind. In ihnen ist je ein Kohlenstoffatom mit je zwei Sulfongruppen in Verbindung. Diesem Umstande und der ringförmigen Bindung dieser Körper ist es wohl zuzuschreiben, dass dieselben zu den beständigsten Sulfonen gehören und völlig unverseifbar sind. Von der zweiten Art von Trisulfonen, in welcher alle drei Sulfongruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, ist bis jetzt nur ein Repräsentant bekannt, das von Fromm [1]) im hiesigen Laboratorium dargestellte Phenylsulfondiäthylsulfonmethan:



Auch dieser Körper ist durch Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet. Für die mir vorliegende Frage war es nun von höchster Wichtigkeit, Trisulfone kennen zu lernen, in welchen die drei Sulfongruppen auf zwei oder drei Kohlenstoffatome vertheilt sind.

Um Körper der letzteren Art zu gewinnen, versuchte ich zunächst aus Allyltribromid durch Behandlung mit Natriumphenylmercaptid ein Trisulfid herzustellen und dieses durch Oxydation in das entsprechende Trisulfon zu verwandeln. Bringt man Allyltribromid (1 Molekül) mit Natriumphenylmercaptid (3 Moleküle) in weingeistiger Lösung zusammen, so tritt nach kurzer Zeit unter merklicher Erwärmung die Reaction ein, bei welcher sich Massen von Bromnatrium abscheiden. Die Reaction wurde schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Giesst man nun das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich ein schweres, gelb gefärbtes Oel aus, das durch Waschen mit Wasser weiter gereinigt wurde. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig und kann auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden. In demselben war stets Brom nachweisbar, es lag aber jedenfalls das erwartete Trisulfid nicht in reinem Zustande vor, was auch durch die Oxydationsversuche bestätigt wurde. Zum Zwecke der Oxydation wurde das Oel in der zehnfachen Menge Benzol gelöst und mit Kaliumpermanganat unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Dabei entstand nach einiger Zeit in der Benzollösung eine krystallinische Ausscheidung eines Körpers, der sich sofort als Sulfon zu erkennen gab. Derselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol farblose Nadeln, welche bei 160° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	43.81	44.51	—	—	—	pCt.
H	4.08	3.89	—	—	—	»
S	—	—	15.19	15.31	—	»
Br	—	—	—	—	19.74	»

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, S. 167.

Diese Zahlen stimmen genau für die Formel eines bromhaltigen Disulfons von der Zusammensetzung $C_3H_5Br(SO_2C_6H_5)_2$, für welches folgende Werthe sich berechnen:

C_{15}	180	44.66 pCt.
H_{15}	15	3.72 »
S_2	64	15.88 »
O_4	64	15.88 »
Br	80	19.85 »
	403	99.99 pCt.

Das Diphenylsulfonmonobrompropan ist in Wasser und Aether unlöslich, es löst sich schwer in Benzol, etwas leichter in siedendem Weingeist, aus welchem es beim Erkalten fast völlig auskrystallisirt. Leider sind die Ausbeuten an diesem Körper so unbefriedigende, dass die Untersuchung seines Verhaltens gegen Alkalien noch nicht völlig klargestellt werden konnte.

So viel wurde indessen ermittelt, dass dieses Disulfon beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien äusserst leicht nicht nur Brom, sondern auch Benzolsulfinsäure abspaltet, indem ein roth gefärbtes, schweres Oel am Boden sich abscheidet, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ich hoffe, über diesen Körper später, nachdem seine Constitution ermittelt ist, weiter berichten zu können.

Zu einem günstigeren Resultate gelangte ich, als nach dem Verfahren von Otto[1]) Tribromallyl mit benzolsulfinsaurem Natrium in weingeistiger Lösung einen Tag lang erhitzt wurde. Dabei vollzog sich die Bildung des gesuchten Trisulfons, zwar nicht glatt, aber doch mit einer Ausbeute, die beinahe die Hälfte der theoretischen erreichte. Das Sulfon wurde in farblosen Nadeln erhalten, als nach Beendigung der Einwirkung das Reactionsproduct in viel Wasser gegossen wurde. Diese Krystalle, durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt, zeigten den Schmelzpunkt 226°, sind in kaltem Weingeist und in Wasser fast unlöslich, in heissem Weingeist, in Chloroform und Benzol ziemlich löslich. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden				Ber. für $C_3H_5(SO_2C_6H_5)_3$		
	I.	II.	III.	IV.			
C	53.62	—	—	—	C_{21}	252	54.31 pCt.
H	4.61	—	—	—	H_{21}	20	4.32 »
S	—	19.60	19.93	20.50	S_3	96	20.68 »
					O_6	96	20.68 »
						464	99.99 pCt.

Otto[2]) hat vor einigen Jahren die Einwirkung von benzolsulfinsaurem Alkali auf Benzotrichlorid, Chloroform und ähnlich con-

[1]) Diese Berichte XIII, 1272.

[2]) R. Otto und W. Otto, diese Berichte XXI, 1691.

stituirte Körper versucht, dabei aber keinen Ersatz der drei Halogenatome durch Sulfonreste erzielt, sondern es trat entweder gar keine Einwirkung ein wie beim Chloroform, oder es entstand ein Monosulfon wie beim Benzotrichlorid oder endlich ein Disulfon wie bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Methylchloroform. In letzterem Falle war mit der Reaction eine merkwürdige Umlagerung verknüpft.

Das Allyltriphenylsulfon ist in wässerigen Alkalien in der Kälte unlöslich. In der Wärme findet aber schnell, ohne dass vollständige Lösung eintritt, eine Zersetzung statt, wobei Benzolsulfinsäure abgespalten wird. Man konnte erwarten, dass in diesem Falle vielleicht eine der drei Sulfongruppen (die mittlere) zur Abspaltung gelange. Ein quantitativer Versuch lehrte indessen, dass die Spaltung bei längerem Erhitzen jedenfalls weiter geht. Als ein Gramm der Substanz mit 0.4prozentiger Natronlauge einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde, blieben 0.2 g ungelöste Substanz zurück, welche durch Schmelzpunkt und Analyse als unverändertes Trisulfon erkannt wurde. Der wässerigen Flüssigkeit konnte durch Schütteln mit Aether ein Oel entzogen werden, welches wahrscheinlich ein Gemenge von Sulfonen darstellt. Es gehört somit auch das Allyltriphenylsulfon zu den durch Alkalien verseifbaren Sulfonen, bei welchen eine unvollständige Abspaltung der Sulfongruppen eintritt.

Ich beabsichtige, die Spaltbarkeit der Sulfone auch bei solchen Trisulfonen zu untersuchen, bei welchen die Sulfongruppen nicht an drei, sondern an zwei Kohlenstoffatomen sich befinden, und werde im Zusammenhang mit den dabei erzielten Resultaten auch über die im Vorstehenden skizzirten Versuche ausführlicher berichten.

Universitätslaboratorium Freiburg i. Br. (Prof. Baumann.)

211. E. Laves: Ueber die Oxydation der Trithioameisensäureester.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Bei seinen Versuchen über Sulfone hat E. Baumann ausser einer Reihe von Mercaptalen und Mercaptolen auch den Orthothioameisensäureäthylester mit Permanganatlösung oxydirt, aber anstatt des erwarteten Trisulfons Methylendiäthylsulfon erhalten[1]). Es ist also eine Sulfidgruppe abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt auf Kosten eines Theiles des Esters.

[1]) Diese Berichte XIX, 95.

Fromm[1]) hat die letztgenannten Versuche Baumann's mit sorgfältig gereinigtem Trithioameisensäureester wiederholt und hat alle bei der Oxydation gebildeten Producte untersucht, ohne die Bildung eines Trisulfons — auch nur in Spuren — nachweisen zu können. Als einzige Oxydationsproducte des Trithioameisensäureesters erhielt Fromm das obengenannte Disulfon und Aethylsulfosäure.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baumann bin ich seit einiger Zeit mit der Darstellung von Tri- und Tetrasulfonen beschäftigt und habe dabei auch die Oxydation des Trithioameisensäurephenylesters untersucht, nachdem einige Vorversuche gezeigt hatten, dass der Phenylester sich ganz anders bei der Oxydation verhält wie der Aethylester.

Gabriel erwähnt bei der Beschreibung des von ihm entdeckten Körpers, dass dieser Ester durch Oxydationsmittel Phenyldisulfid bilde[2]). Ein derartiges Verhalten würde schon im Widerspruche zu dem Resultate der Oxydation des analog constituirten, oben erwähnten Aethylesters stehen. Sollte aber in der That eine so weitgehende Spaltung des Moleküls durch Kalipermanganat eintreten, so wäre eher die Bildung von Sulfonsäure als von Disulfid zu erwarten.

Der Trithioameisensäurephenylester wurde nach Vorschrift Gabriel's dargestellt[3]); er bildet wasserhelle, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 39.5°. Die Darstellung solcher Krystalle gelingt nur bei Winterkälte mit befriedigender Ausbeute.

Da dieser Ester gegen Natronlauge sehr beständig ist, so versuchte man, denselben, in Benzol gelöst, mit Permanganatlösung unter Zusatz von Natronlauge zu oxydiren. Hierbei erwärmte sich die Flüssigkeit sehr stark; als Reactionsproduct fand sich Benzolsulfonsäure, aber kein Sulfon.

Besseren Erfolg hatte der Versuch vermittelst Permanganat und Schwefelsäure zu oxydiren. Es wurden 5.0—10.0 g des reinen Esters, in Benzol gelöst, nach und nach unter beständigem Schütteln mit Permanganatlösung und soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Flüssigkeit beständig schwach sauer war.

Nach circa zweistündiger Einwirkung wurde die Reaction durch Erhitzen auf dem Dampfbade zu Ende geführt, und überschüssiges Permanganat mit schwefliger Säure entfernt. In dem wässerigen Filtrat fanden sich bedeutende Mengen Benzolsulfonsäure; dieselbe wurde als solche sicher erkannt durch Ueberführen in Benzolsulfochlorid und weiter in Benzolsulfamid vom Schmelzpunkt 149°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253.
[2]) Diese Berichte X, 185.
[3]) Ebendaselbst.

Aus dem gewaschenen und getrockneten Braunsteinrückstande gewann man durch Extrahiren mit siedendem Alkohol einen weissen, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, der beim Erkalten der alkoholischen Lösung abgeschieden wurde. Die Ausbeute betrug ca. 27 pCt. des angewandten Esters. Um einerseits anorganische Salze, andererseits anhaftende harzige Producte daraus zu entfernen, wurden die Krystalle in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Aether wieder ausgefällt.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt constant 174—175°; die Analysen ergaben folgende auf Methenyldiphenylsulfonphenylsulfid stimmende Werthe:

	Berechnet für $CH<^{(SO_2C_6H_5)_2}_{SC_6H_5}$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	56.32	56.29	55.92 pCt.
H	4.04	4.2	4.05 »
S	23.86	24.05	24.04 »
O	15.78	—	— »

Das Disulfonsulfid ist in Chloroform und siedendem Alkohol ziemlich löslich; in kaltem Alkohol, Wasser, Benzol, Aether und Petroläther fast unlöslich. Vermöge der zwei an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sulfongruppen zeigt es stark saure Eigenschaften. Es treibt, mit Natriumcarbonatlösung gekocht, aus dieser Kohlensäure aus unter Bildung des in Wasser löslichen Natriumsalzes. Aus dieser Lösung wird durch Mineralsäuren das Disulfonsulfid unverändert wieder ausgeschieden. Alkoholische Natronlauge löst es schon in der Kälte; durch anhaltendes Kochen bewirkt sie theilweise Zersetzung.

Der Methenylwasserstoff kann ausser durch Metalle auch durch Alkyle leicht ersetzt werden, nicht aber durch Brom.

In allen seinen Eigenschaften zeigt der vorliegende Körper grosse Aehnlichkeit mit den von Fromm näher beschriebenen Sulfonen der Formel: $RCH(SO_2R)_2$. Derselbe ist das Analogon des von Fromm zuerst dargestellten gemischten Disulfonsulfids, des Methylendiäthylsulfonphenylsulfids: $CH<^{(SO_2C_2H_5)_2}_{SC_6H_5}$ [1], dessen weitere Untersuchung ich gleichfalls übernommen habe.

Der Ersatz des Wasserstoffatoms im Methanreste durch eine Methylgruppe wurde in der Weise ausgeführt, dass man 2 g des Disulfonsulfids in sehr verdünnter alkoholischer Natronlauge löste und einen Tag lang mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzte. (Ein anderer Versuch, die Methylgruppe einzuführen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253.

durch Kochen des Reactionsgemisches am Rückflusskühler, hatte keinen Erfolg.)

Nachdem dann der Alkohol des Rohrinhaltes verdampft war, entfernte man aus dem Rückstande Jodkalium, Benzolsulfonsäure, Spuren unveränderten Disulfonsulfids, sowie etwas ausgeschiedenes Jod durch Digestion mit verdünnter Natronlauge. Der neue Körper ist ebenfalls leicht in Chloroform löslich und wird durch Zusatz von Aether wieder ausgeschieden.

Nachdem er auf diese Weise gereinigt und aus Chloroform umkrystallisirt war, zeigte er den Schmelzpunkt 194°; indessen fand schon einige Grade tiefer ein Zusammensintern statt.

Die Schwefelbestimmung ergab den für das Aethenyldiphenylsulfonphenylsulfid stimmenden Werth:

	Berechnet für $CH_3C<^{(SO_2C_6H_5)_2}_{SC_6H_5}$	Gefunden
S	22.97	23.11 pCt.

Das neue Disulfonsulfid besitzt, wie zu erwarten war, keine sauren Eigenschaften mehr.

Da das Methenyldiphenylsulfonphenylsulfid sehr beständig ist, so unterliegt es keinem Zweifel, dass man durch eine geeignete Oxydationsmethode zu einem einfachen Trisulfon gelangen kann. Ich habe in der That das entsprechende Trisulfon in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 215° erhalten. Die damit begonnenen Versuche muss ich leider bis zum nächsten Winter verschieben, da es mir an reinem Ausgangsmaterial, dessen Darstellung nur bei Winter-Kälte gut gelingt, fehlt.

Mehrfach ausgeführte Oxydationsversuche mit nicht krystallisirtem Trithioameisensäurephenylester ergaben nur minimale Ausbeuten an Sulfon. Soweit bis jetzt zu ersehen ist, kann man bestimmt erwarten, aus dem Trisulfon auch ein einfaches Tetrasulfon darzustellen, worüber ich im Zusammenhang mit den andern in Angriff genommenen Versuchen über Polysulfone später berichten werde.

Universitätslaboratorium Freiburg i/Br. (Prof. Baumann.)

212. R. Lepsius: Ueber die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper und die Benutzung desselben zu Demonstrationen.

[Erste Abhandlung.]

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Jahre 1857 haben Buff und Hofmann [1]) bereits die Einwirkung der Elektricität auf zusammengesetzte Gase studirt und die Art ihrer Zersetzung sowohl durch den Inductionsfunken, wie auch durch elektrisch erhitzte Eisendrähte und durch den zwischen Metallen überspringenden Flammenbogen festgestellt. Die Anwendungen, welche Hofmann aus diesen Versuchen zu chemischen Demonstrationen gezogen hat, sind jedem Chemiker aus dessen »Einleitung in die moderne Chemie« bekannt, wo er zumal von dem Inductionsfunken zur volumetrischen Zersetzung der Gase ausgiebigen Gebrauch gemacht hat.

Neuerdings ist Hofmann [2]) auf diesen Gegenstand zurückgekommen, indem er insbesondere die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes durch den Inductionsfunken, sowie durch die dunkle Entladung näher untersuchte.

Ich bin seit einiger Zeit mit ähnlichen Versuchen beschäftigt, habe mich jedoch als Zersetzungsmittels des Kohlenlichtbogens bedient und erlaube mir der Gesellschaft die bisherigen Resultate dieser Versuche mitzutheilen.

Zur Demonstration der Zusammensetzung der Hydride des Stickstoffs und des Kohlenstoffs, wie des Schwefels, des Phosphors u. s. w. pflegt man in der Vorlesung nach Hofmann's Vorgange den Inductionsfunken anzuwenden. Aber selbst bei der Benutzung grosser Apparate und mit Zuhülfenahme der Leydener Flasche beanspruchen diese Versuche verhältnissmässig lange Zeit; man ist daher darauf angewiesen, sich mit kleinen Gasmengen bei dieser Zerlegung begnügen zu, müssen und selbst dann dauert es länger, als es für einen Vorlesungsversuch wünschenswerth ist, bis das Endvolumen erreicht ist.

Der Wunsch, diese Zeit abzukürzen und zugleich mit grösseren weithin sichtbaren Volumen zu arbeiten, war die Veranlassung zu diesen Versuchen; zu seiner Erfüllung bot die Ausstattung des hiesigen Hörsaales mit starkem Maschinen- und Accumulatorenstrom, der wohl bald in keinem chemischen Auditorium mehr fehlen wird, die Gelegenheit.

In der That lässt sich die volumetrische Zerlegung der Gase mit

---

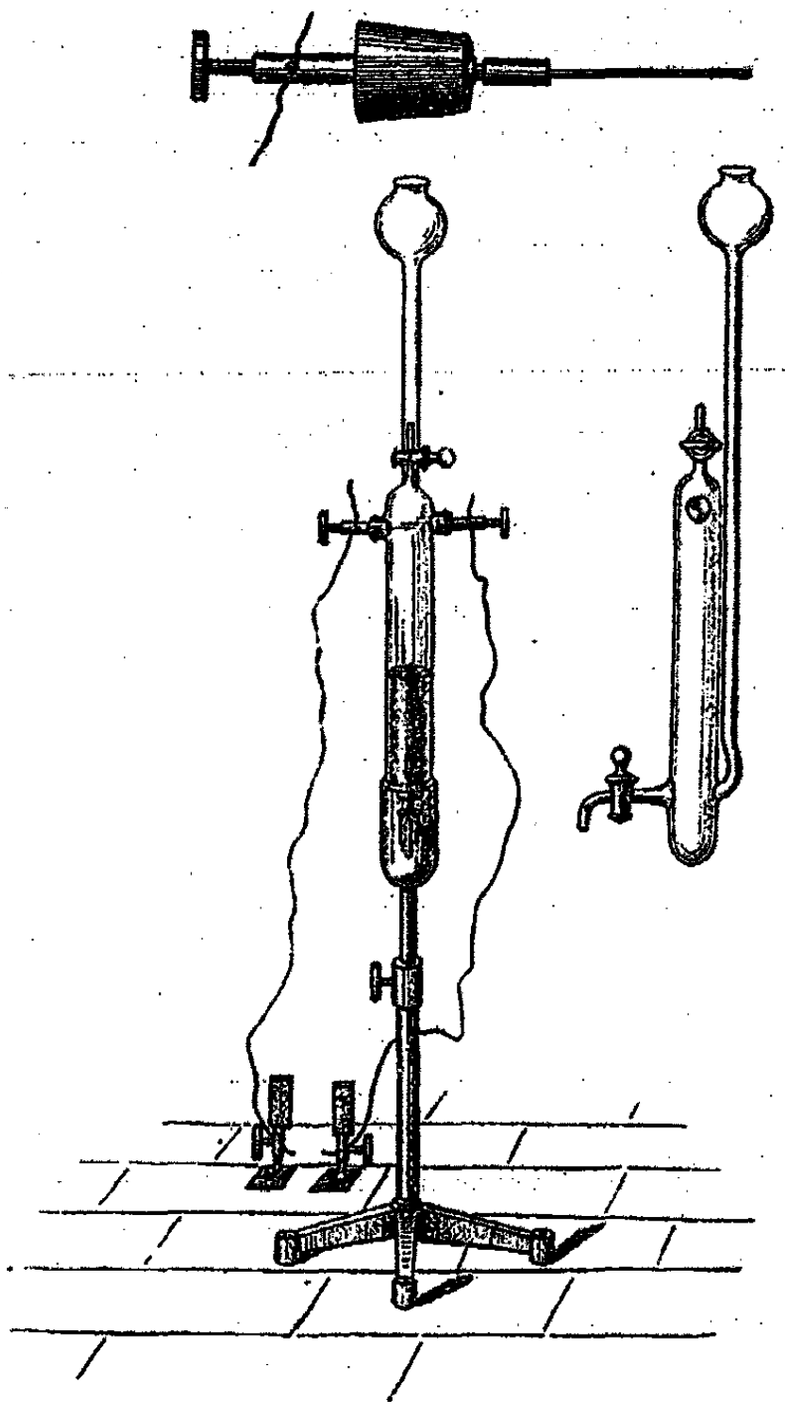
[1]) Buff und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 113, S. 129 ff.

[2]) A. W. von Hofmann, Dissociationsversuche, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Berlin 1890, S. 183 ff.

Hülfe des Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen selbst bei Anwendung von mehr als hundert Cubikcentimetern in wenigen Minuten ausführen.

Ich habe zu diesem Zwecke in der vergangenen Wintervorlesung mit Vortheil Apparate benutzt, welche mir Hr. F. Müller (Dr. Geissler Nchflgr.) in Bonn in bekannter Güte gefertigt hat.

Fig. 1.



1/10 Grösse.

Ein Glasrohr von 40 mm im Durchmesser und 300 mm Länge trägt, wie vorstehende Skizze (Fig. 1) zeigt, oben einen (am sichersten mit aufgelöster Guttapercha geschmierten) Glashahn, in einer Entfernung von 40 mm davon, zwei seitliche Ansätze von 15 mm Länge und 15 mm Durchmesser; unten ist das Rohr geschlossen, trägt aber vorn einen Ablasshahn und hinten ein 10 mm weites Steigrohr, wel-

ches 200 mm über dem oberen Hahn in eine oben offene Birne von 60 mm Durchmesser endet. Das Ganze ruht in einer für die unteren Ansatzröhren passend ausgeschnittenen Messinghülse, welche mit Tuch ausgekleidet ist, und wie die Zeichnung zeigt, über einem 250 mm hohen Eisendreifuss in verschiedener Höhenlage festgestellt werden kann.

Die oberen seitlichen Glasansätze dienen zur Einführung der Kohleelektroden. Zur Zersetzung von Gasmengen, welche 200 ccm nicht überschreiten, eignen sich vortrefflich dünne Kolbenstäbchen, welche, klingend hart, zu elektrotechnischen Zwecken im Handel zu haben sind. Sie haben zweckmässig die Dicke der Graphitstangen in den Bleistiften, also einen Durchmesser von 2 mm und werden in eine Metallhülse von 12 mm Länge gesteckt, die andererseits auf den ebenfalls 2 mm dicken Dorn einer 6 mm dicken Kupferstange passt, an deren anderem Ende eine Polklemme angebracht ist. Die Metallhülse ist an einer Seite der Länge nach aufgeschnitten und besteht entweder aus Eisen oder, da Messingröhrchen von diesen Dimensionen leichter zu haben sind, aus letzterem Metall, in welchem Falle sie aber aussen mit Lack überzogen werden, damit das Quecksilber sie nicht angreife. Uebrigens lassen sich diese Röhrchen leicht erneuern.

Damit man den Lichtbogen durch Berührung der beiden Kohlenstäbe entzünden kann, müssen dieselben beweglich sein. Dies geschieht am einfachsten dadurch, dass man die Kupferstangen in sehr gut passende Gummistopfen einführt und diese fest soweit in die Glasansätze hineindrückt, bis der Stopfen mit der inneren Rohrwand abschneidet. Die Kohlenstäbe sind so lang zu bemessen, dass sie in der Mitte des Rohres ungefähr 10 mm an einander vorbeigeschoben werden. Man dreht zu diesem Zwecke die Stopfen ein wenig excentrisch ein und giebt den Kohlen einen seitlichen Abstand von 1—2 mm. Durch einen kurzen Druck mit dem Finger auf eine der beiden mit der Lichtleitung verbundenen Polklemmen und dadurch hervorgerufene momentane Berührung der Kohlen, wird der Lichtbogen entzündet. Es genügt zu diesen Versuchen eine Stromspannung von 30 bis 50 Volts; der Lichtbogen gewinnt aber an Gleichmässigkeit, wenn ein stärkerer Strom zur Verfügung steht, von etwa 60—80 Volts, wie er auch meist für Beleuchtungsanlagen verwendet wird, und diese Spannung durch vorgelegte Rheostaten auf die gewünschte Grösse vermindert wird. Der Rheostat dient dann als Elektricitätsbahn und wird soweit geöffnet, dass die Hitze des Lichtbogens weder das Glas des Apparates noch die Gummiverbindungen gefährdet. Unter den angegebenen Verhältnissen zeigt ein in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter den Verbrauch von 3—5 Amp. an.

Die von Geissler hergestellten Apparate haben bei zahlreichen Versuchen ziemlich starken Hitzegraden widerstanden, ohne zu springen.

Man kann getrost den Lichtbogen soweit steigern, dass die Gummidichtung zu schmelzen beginnt, ohne dass der Glasapparat Schaden leidet. Bei den erheblichen Druckdifferenzen müssen selbstverständlich die oberen Glashähne bei leichtem Gang absolut dicht sein, damit kein Gasantheil verloren geht und die Volumina sich richtig einstellen. Deshalb ist es zweckmässig, oben Hähne mit grosser abschliessender Fläche anzuwenden, während der untere Hahn umgekehrt eine weite Bohrung habe, damit die Niveaueinstellung nicht zu lange Zeit in Anspruch nimmt, da oft 100—200 ccm Quecksilber abzulassen sind. Die Geissler'schen Hähne schliessen selbst bei Anwendung des Vacuums vollkommen.

Die Füllung des Apparates geschieht auf bekannte Weise, indem man den Gaszuführungsschlauch, aus welchem bereits die Luft ausgetrieben, über den bis zur äussersten Spitze mit Quecksilber angefüllten offenen Hahn stülpt und durch Ausfliessenlassen von Quecksilber aus dem unteren Hahn die zum Versuche nöthige Gasmenge einsaugt.

Von den zahlreichen Anwendungen, welche die beschriebene Vorrichtung in der chemischen Vorlesung darbietet, mögen in Folgendem einige beschrieben werden.

1. Volumetrische Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd[1]).

Man saugt ca. 80—100 ccm gut getrockneten Kohlendioxyds in den oben beschriebenen Apparat, misst das Gasvolumen durch Gleichstellung der Niveaus bei herrschendem Druck, bezeichnet den Stand des Quecksilbers durch einen Papierstreifen oder durch einen Zeiger und entzündet den Lichtbogen. Mit blendendem Lichte tritt die Zerlegung der Kohlensäure ein, begleitet von augenblicklicher Volumenvergrösserung, welche durch rasches Steigen des Quecksilbers im Steigrohr angezeigt wird. Nach einer Minute ist die Zersetzung vollendet. Die Kohlensäure zerfällt in Kohlenoxyd und Sauerstoff, welcher die glühende Kohle sogleich zu einem zweiten Volum Kohlenoxyd verbrennt, gemäss folgender Gleichung:

$$\underset{\text{1 Vol.}}{CO_2} + C = \underset{\text{2 Vol.}}{2\,CO}.$$

Nach kurzer Zeit hat sich die Temperatur genügend ausgeglichen, und das erhaltene Volum wird gemessen; es ist doppelt so gross, wie das der zersetzten Kohlensäure. Dass diese Zersetzung nicht nur eine Wirkung der hohen Temperatur ist — nach Henry Ste. Claire-Deville dissociirt das Gas bei 1300° —, dass vielmehr auch die

---

[1]) Dieser Versuch ist bekanntlich zuerst von Hofmann angegeben worden (diese Berichte IV, 244), welcher sich dazu des Inductionsfunkens bedient.

Elektricität dabei eine Rolle spielt, hat v. Hofmann[1]) von Neuem bestätigt, indem er bei 8 stündiger Einwirkung der dunklen Entladung 2.4 ccm Dissociationsgase erhielt.

2. Volumetrische Umwandlung von Sauerstoff in Kohlenoxyd.

Mit dem vorigen Versuch verbindet man zweckmässig die umgekehrte Darstellung von Kohlenoxyd, nämlich durch Verbrennen von Kohlenstoff in unzureichendem Sauerstoff. Der Apparat wird mit ca. 100 ccm gut getrockneten Sauerstoffs gefüllt. Nach Feststellung des Volums lässt man während 1—2 Minuten den Lichtbogen hindurchschlagen. Sogleich tritt eine stetige Volumvermehrung ein, indem die Kohle mit heftigem Glanze im Sauerstoff verbrennt. Die Volumvermehrung geht sogleich über die durch die Erwärmung bedingte hinaus, ein Zeichen, dass nicht zuerst der Sauerstoff in Kohlendioxyd und dann dieser in Kohlenmonoxyd verwandelt wird, da sonst das Volumen zuerst eine Zeit lang constant bleiben müsste; es sind also zu Anfang Kohlenoxydmolekeln und Sauerstoffmolekeln gleichzeitig vorhanden. Dass gleichwohl vorübergehend Kohlendioxydmolekeln gebildet und dann wieder zersetzt werden, ist wohl zuzugeben. Ich behalte mir vor, diese Frage noch näher zu untersuchen. Explosionserscheinungen, wie sie Hofmann unter ähnlichen Bedingungen beim Zerlegen der Kohlensäure durch den Inductionsfunken beobachtet hat, sind niemals bemerkt worden.

Das Resultat ist selbstverständlich die Verdoppelung des Volumens, welche nach der Einstellung ins Niveau alsbald erkannt und nach erfolgter Abkühlung des Gases zur Evidenz wird:

$$O_2 + 2\,C = 2\,CO$$

1 Vol. 2 Vol.

Nach Aufgiessen von Quecksilber lässt sich das Kohlenoxydgas in beiden Versuchen an seiner prachtvoll blauen Flamme, welche beim Entzünden mehrere Decimeter hoch aus dem geöffneten Hahn emporschlägt, leicht erkennen.

3. Volumetrische Beziehungen zwischen Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

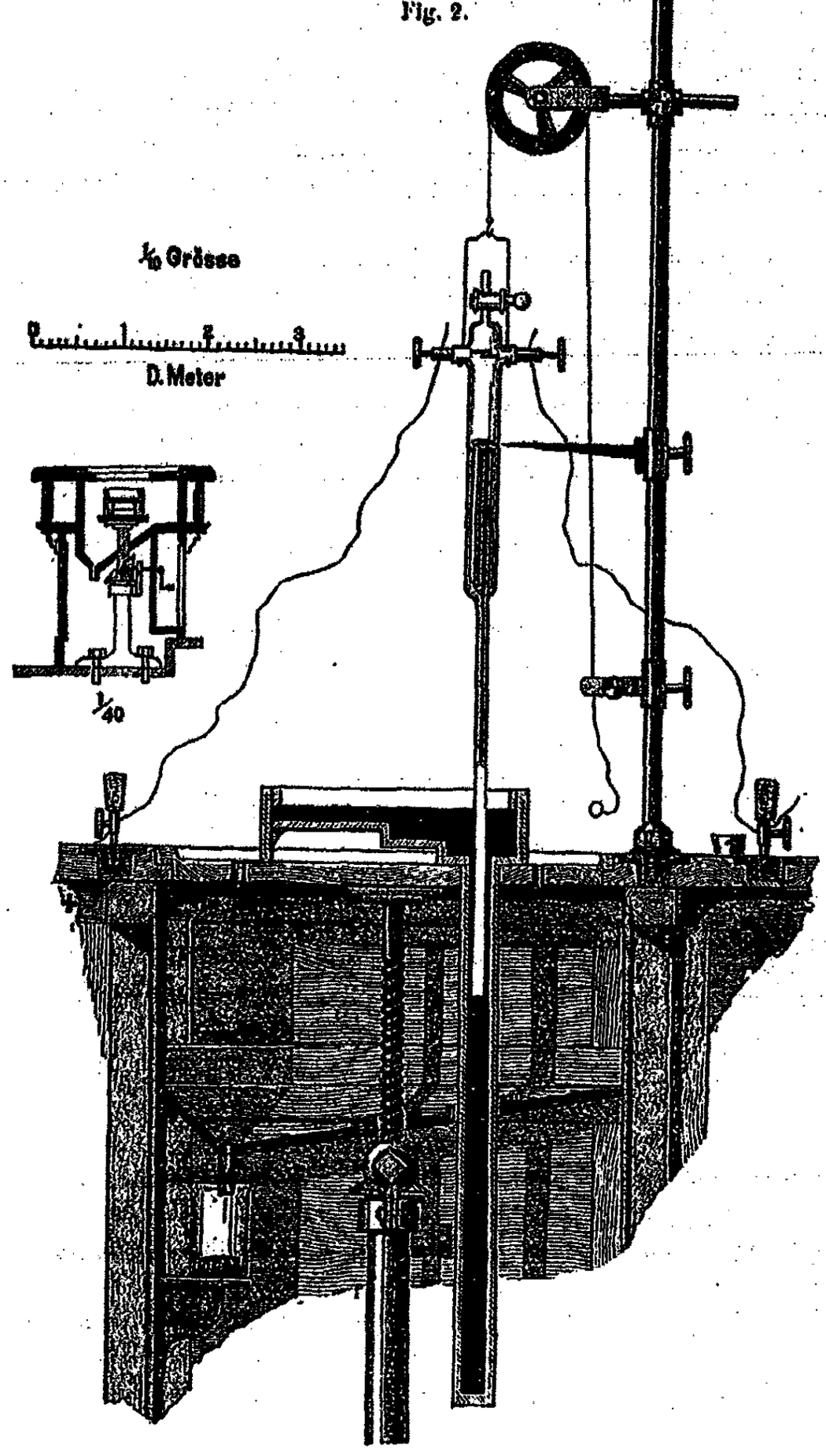
Bei dem Interesse, welches die Oxyde des Kohlenstoffs in der chemischen Vorlesung beanspruchen, dürfte die Vereinigung der beiden vorhergehenden zu einem einzigen fast ebenso einfachen gasometrischen Versuche am Platze sein, welcher die räumlichen Beziehungen der drei in Betracht kommenden Gase und somit die Zusammensetzung der Oxyde in instructiver Weise veranschaulicht.

---

[1]) Dissociationsvers., loc. cit., S. 196.

Ich benutze seit einigen Jahren bei gasometrischen Versuchen die beifolgend (Fig. 2) skizzirte Anordnung, welche sich in zahlreichen

Fig. 2.



Fällen als vortheilhaft erwiesen hat und deshalb hier beschrieben werden soll. Gerade bei dem vorliegenden Versuche handelt es sich um mehrfache Messung von Gasräumen beträchtlicher Dimensionen. Bei Benutzung U-förmiger Apparate dauert in solchen Fällen das Ablaufenlassen und Zugiessen von Quecksilber ziemlich lange. Auch die Anwendung von Schlauch und Niveaureservoir ist unbequem, weil das letztere schwer und unhandlich wird. Der sonst vielfach gebrauchte Kropfcylinder genügt in diesem Falle ebenso wenig, weil die Fassungskraft des Kropfes sehr gross sein müsste.

Ausgezeichnete Dienste leistet dagegen eine mit genügend weitem und langem Rohr[1]) versehene Quecksilberwanne, welche in beliebiger Höhe durch eine leichte Kurbelbewegung eingestellt werden kann. Für gewöhnlich befindet sich dieselbe unter der Platte des Experimentirtisches. Soll sie benutzt werden, so wird zunächst ein Theil der Tischplatte über der Wanne durch ein in die entstehende Oeffnung passendes »Quecksilberbrett« ersetzt, welches 50 cm in die Breite und 60 cm in die Länge misst und, wie die Zeichnung erkennen lässt, 1—2 cm vertieft ist, damit etwa verschüttetes Quecksilber gesammelt werden kann. Dieses Brett besitzt einen Ausschnitt von 30 zu 20 cm, durch welchen die Wanne emporgeschraubt werden kann.

Diese steht auf einer starken Stahlschraube, welche durch zwei Kammräder in exacter Führung die Wanne bis $^1/_2$ m über die Tischplatte hochzuheben erlaubt, ohne dass dabei eine Arretirvorrichtung nöthig wäre. Auf diese Weise kann man bei festgestelltem Messrohre das Quecksilberniveau bis auf Millimeter genau einstellen, ohne das Rohr bewegen zu müssen. Die Wanne ist, um das untere Niveau mit dem Kathetometer beobachten zu können, beiderseits mit Glasstreifen versehen. Ihre Dimensionen gehen aus der in $^1/_{10}$ Grösse gezeichneten Abbildung genau hervor, das Rohr hat einen inneren Durchmesser von 28 mm und eine Länge, von der Oberkante der Wanne gemessen, von 77 cm. Die Wanne besteht aus Gusseisen, das Rohr aus Schmiedeisen; letzteres ist unten mit einem gut verschraubten und eingeschweissten Bolzen geschlossen. Um andererseits das Messrohr leicht und sicher heben und senken zu können, was bei gewöhnlichen Statifen, zumal bei gleichzeitiger Befestigung von Mantelröhren, Zeigern etc. höchst unbequem und niemals exact geschieht — die Benutzung von Zahnstange und Triebrad, wie bei dem Hofmann'schen Apparat zur Wassersynthese, ist complicirt und bei grossen Gewichtsmengen nicht wohl anwendbar —, habe ich folgende einfache Anordnung getroffen. Neben der Wanne wird eine 15 mm starke, $1^1/_2$ m lange Eisenstange, welche in eine Messingschraube eingelöthet ist, in eine

[1]) Vergl. auch Ladenburg, diese Berichte XVI, 1478.

im Tische befestigte, für gewöhnlich durch eine Messingscheibe verschlossene Fassung eingeschraubt. Ein leicht bewegliches Messingrad, welches, wie bei der Atwood'schen Fallmaschine, mit Stahlsitzen in den Stellschrauben einer starken Messinggabel läuft, wird mit letzterer durch eine Doppelmuffe oben am Statif festgespannt. Die Messröhren hängen an einem dünnen Stahldraht, welcher über das Rad läuft und unten durch eine am Statif befestigte Klemme festgeklemmt werden kann. Diese Vorrichtung gestattet eine ebenso sichere und schnelle Hebung und Senkung, wie eine genaue Einstellung des Niveaus.

Zur Ausführung des Versuchs benutzt man ein Zersetzungsrohr von ganz denselben Dimensionen, wie das in den vorhergehenden Versuchen benutzte, nur ist unten unter Wegfall des Ablasshahnes und des Steigrohres ein 50 cm langes Glasrohr von 15 mm Weite angelöthet. Der obere Hahn ist gut zu schliessen, und damit die Gummidichtungen in den Seitenröhren gut schliessen, wird, bevor die Elektroden eingedreht werden, die innere Glaswand mit etwas schnell trocknendem dünnem Spirituslack bestrichen. Hierdurch wird ein absoluter Schluss erreicht, und nach dem Versuch lassen sich die Gummistopfen doch leicht wieder entfernen.

Um grosse Volumina benutzen zu können, ohne viel Substanz zersetzen zu müssen, werden die Messungen bei ca. $^1/_2$ Atm. vorgenommen und wird zu dem Zweck in der Höhe von ca. 300—400 mm über der Quecksilberwanne ein Zeiger am Statif befestigt.

Der obere Theil des Versuchsrohres ist vom Hahn an in 6 Compartimente getheilt; entweder durch übergezogene Gummistreifen, oder indem man einen vertikalen schmalen Papierstreifen anklebt, auf welchem 6 Theilstriche angebracht sind. Jedes Compartiment entspricht dem Raume von 60 ccm.

Man stellt den ersten Theilstrich in Höhe des Zeigers ein, verbindet den Hahn mit dem Sauerstoffreservoir und saugt durch sehr vorsichtiges Oeffnen des Hahnes 60 ccm Sauerstoff ein. Ein Druck auf die Polklemme und unter glänzender Lichterscheinung verbrennt der weissglühende Kohlenstoff zu Kohlenoxyd. Das Volumen hat sich vergrössert. Ist es nach ca. 1 Minute constant geworden, so unterbricht man den Lichtbogen, lässt etwas abkühlen und stellt das Niveau in Höhe des Zeigers. Es sind 2 Volumina Kohlenoxyd entstanden.

Man hebt das Rohr etwas, so dass der Zeiger den dritten Theilstrich anzeigt, öffnet vorsichtig den Hahn und lässt wiederum 60 ccm Sauerstoff eintreten. Um die Gase noch mehr zu verdünnen, wird das Rohr möglichst emporgezogen. Ein Druck auf die Polklemme, ein momentanes Schliessen des Stromes am Rheostaten und das Gasgemisch explodirt mit kaum bemerkbarer Lichterscheinung.

Das Quecksilber ist in lebhafte Bewegung gerathen. Man stellt das Niveau durch Herablassen des Rohres auf den Zeiger ein; die drei Volumina haben sich auf zwei vermindert. Zwei Volumina Kohlenoxyd sind mit einem Sauerstoff zu zweien Kohlendioxyd verbrannt: das Rohr enthält 120 ccm Kohlensäure.

Man schliesst von neuem den Strom und entzündet den Lichtbogen. Das Quecksilber fällt rapide; die weissglühende Kohle reducirt die Kohlensäure; nach wenigen Minuten, während welcher man, um das Gas zu verdichten und möglichst vollkommen dem Lichtbogen auszusetzen, das Rohr thunlichst weit herabgelassen hat, ist das Niveau constant geworden und der Strom wird unterbrochen. Nach dem Abkühlen zeigt die Niveaueinstellung vier Volumina: 120 ccm Kohlendioxyd sind zu 240 ccm Kohlenmonoxyd zersetzt worden.

Hiermit könnte man den Versuch beschliessen; bei dem geringen Zeitaufwand aber, den der Versuch in Anspruch nimmt, wird man es sich nicht versagen, noch einmal Sauerstoff und zwar 120 ccm — bis zum sechsten Theilstriche — eintreten zu lassen, noch einmal das explosive Gasgemisch zu entzünden, wodurch man 4 Volumina Kohlendioxyd erhält und schliesslich die gebildete Kohlensäure durch ein Stück nassen Kalis, welches man von unten im Rohr aufsteigen lässt, ganz verschlucken zu lassen.

Der Versuch hat somit die folgenden Phasen durchlaufen:

Phase	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
ccm	60	120	180	120	240	360	240	0
Anzahl und Art der Molekeln	O_2	CO CO	CO CO O_2	CO_2 CO_2	CO CO CO CO	CO CO CO CO O_2 O_2	CO_2 CO_2 CO_2 CO_2	$4K_2CO_3$
Gasvolume	1	2	3	2	4	6	4	0

Die Bildung, die Zersetzung der Kohlenoxyde, die volumische und moleculare Zusammensetzung und die räumliche Beziehung zu dem darin befindlichen Sauerstoff wird, wie man sieht, in der vollendetsten Weise zur Darstellung gebracht.

Damit der Versuch gelinge, ist es nothwendig, dass der Apparat und der verwendete Sauerstoff völlig trocken sei. Die Kohlen, welche bei diesem Versuche zweckmässig etwas stärker genommen werden, als

bei den früheren, weil der Lichtbogen länger in Anspruch genommen wird und mehr Kohlenstoff verbrennt, haben eine Dicke von 3—5 mm und werden kurz vor dem Gebrauche im Bunsenbrenner erhitzt, damit sie ganz trocken seien. Sind diese Bedingungen erfüllt und werden die Sauerstoffquanta mit der nöthigen Vorsicht und Genauigkeit eingelassen, so sind die unvermeidlichen Fehler so klein, dass sie gar nicht in's Gewicht fallen. Als ich den Versuch zum ersten Male ausführte und als Volumeinheit 80 ccm benutzte, wurden die erhaltenen und durch Marken bezeichneten Räume später durch Quecksilber ausgemessen: Die Fehler betrugen nur wenige Cubikcentimeter.

Nach dem Gebrauche sind die Apparate durch etwas Kohlenanflug verunreinigt. Die Reinigung hat jedoch keine Schwierigkeit, wenn man den geschlossenen Apparat mit Seesand und Wasser tüchtig schüttelt und dann mit Wasser ausspült.

Eine Beobachtung, welche man bei dem Experimentiren mit dem Lichtbogen macht, möge hier noch Erwähnung finden. Bei der Entzündung des Lichtbogens tritt stets eine plötzliche, stossweise Volumvermehrung ein. Diese lässt sich durch die plötzliche Temperaturerhöhung, welche an einer Stelle des Gasraumes eintritt, wohl erklären. Hat man aber den Lichtbogen längere Zeit brennen lassen und er erlischt, so bemerkt man umgekehrt eine plötzliche geringe Volumverminderung, welche dann entsprechend der Abkühlung des Apparates in eine stetige übergeht. Diese Erscheinung lässt sich nicht auf dem umgekehrten Wege, wie jene erklären, denn eine Abkühlung tritt im Inneren des Gasraumes beim Erlöschen des Bogens nicht ein, vielmehr muss die mittlere Temperatur des Gasraumes in den beiden auf einanderfolgenden Momenten vor und nach der Stromunterbrechung dieselbe sein. Wärme wird nur nach Aussen, also nicht plötzlich, sondern stetig abgegeben. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, dass im Lichtbogen selbst alle Molekeln dissociirt sind und dass im Momente des Erlöschens die freien Atome wieder molekelbildend sich vereinigen, wodurch dann eine plötzliche geringe Volumverminderung eintreten muss.

Dementsprechend ist auch die spontane Raumvermehrung beim Entzünden nicht allein der plötzlichen Erhitzung, sondern zum Theil auch dieser Dissociation zuzuschreiben.

Die Anwendung des Lichtbogens zu ähnlichen Versuchen, wie die vorliegenden, ist eine äusserst mannichfache. Ich bin mit zahlreichen Versuchen in dieser Richtung beschäftigt. Zumal die Zersetzung des Wassers, die Einwirkung auf den Wasserstoff, auf die Hydride, auf die Oxyde des Stickstoffs, des Schwefels u. s. f. geben zu einer Menge von Versuchen Veranlassung, deren Ausarbeitung noch nicht ganz abgeschlossen ist, über welche aber bald berichtet werden soll.

Ich ersuche daher die Fachgenossen, mir dieses Gebiet für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

Bei diesen Versuchen hatte ich mich der hülfreichen Unterstützung des Assistenten am hiesigen Institute, Hrn. E. Sack, zu erfreuen, welchem ich dafür zu Dank verpflichtet bin.

Frankfurt a/M., im April 1890.

Chemisches Laboratorium des physikalischen Vereins.

---

218. C. Schall und Chr. Dralle: Studien über das Brasilin. IV.[1])

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die in der letzten Abhandlung (diese Berichte XXII, 1553) beschriebenen Bromverbindungen mit durch Alkalien abspaltbarem Brom sind durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure oder Essigsäureanhydrid diesbezüglich enthalogenisirt und im zweiten Fall zugleich acetylirt worden. Viertelstündiges Erwärmen bis zum Kochen der zugesetzten Agentien genügt. Man erhält so aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirbare Substanzen, dunkelbraun bis hellbraun, mit Krystallwasser im durchschnittlichen Betrag von 1 Molekül verbunden, welches im Schmelzröhrchen unter eigenthümlicher, fadenartiger Zusammenziehung abgegeben wird. Trocknung im Kohlensäurestrom auf 140° C. für die Analyse.

Dibrommonacetylbrasileïn (aus Octobrombrasileïn). Dunkelbraunes Pulver.

	Berechnet für: a) $C_{16}H_9Br_2O_5(C_2H_3O)$	b) mit $^3/_4 H_2O$	Gefunden
C	43.22	—	43.65 pCt.
H	2.52	—	2.95 «
H_2O	—	2.48	2.49 «

Dibromdiacetylbrasileïn (aus Hexabrombrasileïn). Dunkelbraunes Pulver. Entstand bei niedrigerer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer der Agentien als angegeben.

	Berechnet für: a) $C_{16}H_8Br_2O_5(C_2H_3O)_2$	b) mit $1^1/_2 H_2O$	Gefunden
C	45.63	—	45.01 pCt.
H	2.66	—	3.19 «
H_2O	—	4.88	4.31 «

[1]) Letzte Abhandlung: diese Berichte XXII, 1547.

Dibromtriacetylbrasileïn (aus Monobrombrasileïn). Dunkelbraunes kaum krystallinisches Pulver. Wassergehalt von 45° C. ab bestimmt.

	Berechnet für: a) $C_{16}H_7Br_2O_5(C_2H_3O)_3$	b) mit $^3/_4H_2O$	Gefunden
C	46.48	—	46.04 pCt.
H	2.84	—	3.63 «
H_2O	—	2.07	1.94 «

Dibromtetracetylbrasileïn (aus Tetrabrombrasileïn). Gelbbraunes, unter dem Mikroskop kaum krystallinisches Pulver.

	Berechnet für: a) $C_{16}H_6Br_2O_5(C_2H_3O)_4$	b) mit $1H_2O$	Gefunden
C	47.21	—	47.90 pCt.
H	2.95	—	3.77 «
H_2O	—	2.87	2.80 «

Tribrombrasileïn (aus Octobrombrasileïn). Rothbraunes, kaum krystallinisches Pulver.

	Berechnet für: a) $C_{16}H_9Br_3O_5$	b) mit $1H_2O$	Gefunden
C	35.62	—	35.95 pCt.
H	2.04	—	2.31 «
Br	44.53	—	46.98 «
H_2O	—	3.34	3.41 «

Tribromtetracetylbrasileïn (aus Hexa- und Octobrombrasileïn). Braunes, kaum krystallinisches Pulver.

	Berechnet für: a) $C_{16}H_5Br_3O_5(C_2H_3O)_4$	b) mit $1H_2O$	c) mit $1^1/_2H_2O$
C	41.78	—	— pCt.
H	2.48	—	— «
Br	34.83	—	— «
H_2O	—	2.54	3.70 «

	Gefunden a) aus Hexa-	b) aus Octobrombrasileïn
C	41.33	41.33 pCt.
H	2.99	2.99 «
Br	—	34.70 «
H_2O	2.51	3.78 «

Die Polybrombrasileïne lassen sich also sämmtlich in Di- oder Tribrombrasileïne, bezw. deren Acetylderivate überführen. Als Brasileïne bezeichnen sie besonders die angegebenen, charakteristischen, gemeinsamen Eigenschaften. Vom Tribrombrasilin ab entstehen also bei Halogenisirung des Brasilins brasileïnartige Körper. Demnach

sind Hexa- und Octobrombrasileïn einheitliche Substanzen, da sie, nach eben citirter Methode und durch Abspaltung vermittelst Alkali (hier ohne Umkrystallisation) zum Tribrombrasileïn führen.

Weiteres über den Tetramethyläther des Brasilins.

Amorphe Modification. Der Tetramethyläther existirt neben der krystallinischen in einer amorphen Modification, welche man als labile Form betrachten kann, da sie bei Abkühlung des geschmolzenen Aethers entsteht und bei höherer Temperatur sich in Krystalle zurückverwandelt. Dies geschieht auch durch gutes Pulverisiren und durch längeres Liegen bei gewöhnlicher Temperatur. Die amorphe Modification besitzt, wie zu erwarten, einen niedrigeren Schmelzpunkt als die krystallinische. An Stücken von Schrotgrösse beobachteten wir bei 82—86° C. langsame Verflüssigung, und bei Einbringung eines Krystallsplitters von Tetramethyläther (im Röhrchen von 3—4 mm innerem Durchmesser) trat nunmehr bei 89° [1]) Trübwerden der geschmolzenen Masse, Fest- und Krystallinischwerden und somit die Umwandlung ein. Bei 139° erfolgt dann das zweite Schmelzen der Krystalle. Die amorphe Modification scheidet sich auch aus essigsaurer Lösung auf Wasserzusatz aus, ist, wie zu erwarten, in den Solventien leichter löslich als die krystallinische Form und lässt sich in Solution durch Krystallberührung umwandeln. Ihre bedeutende Oxydationsfähigkeit, namentlich in erwärmter Lösung führt zu einem gelben Harz, aus welchem, soweit uns bekannt, durch kein Mittel Tetramethyläther wieder gewonnen werden kann, sobald ein bestimmter Procentsatz desselben oxydirt ist.

Refractionsäquivalent der amorphen Modification. Tetramethyläther wurde 10—12 mal aus 98 procentigem Weingeist umkrystallisirt unter zwischenfallender, mehrmaliger Behandlung mit Thierkohle und wiederholtem Waschen des auf dem Filter Abgesogenen mit kleinen Aethermengen. Die getrocknete und geschmolzene Masse füllte eine Form aus planparallelen Glasplatten vollkommen und ohne bemerkbare Risse aus, so dass ein genügend durchsichtiges Prisma entstand. Der brechende Winkel betrug 65° 13′ 0″. Die Wasserstofflinien H_α und H_β und die Natriumlinie D lieferten:

H_α (C)	54° 27′ 0″	$n_\alpha = 1.60436$	spec. Gewicht bei 17.5° = 1.2761 (am Coconfaden best. nach Kohlrausch auf den luftleeren Raum reducirt.
(D)	54° 47′ 15″	$n_d = 1.60706$	
H_β (F)	57° 6′ 30″	$n_\beta = 1.62556$	
		$n_\lambda = 1.57860$	

[1]) Soeben erkaltete Schmelze zeigt eine höhere Umwandlungstemperatur von ca. 110°.

Berechnungsformel M. V. = 268.04	Atomzahlen u. Werth einer Doppelbindung	Berechnet für: $C_{20}H_{22}O'_4$-O- + 6 Doppelbindungen	Gefunden n. d. Berechnungsformel	Differenz
$\left(\frac{n_d^2-1}{n_d^2+2}\right)$ M. V.	C = 2.501 H = 1.051 O' = 1.521 -O- = 1.683 Doppelbindg. = 1.707 [1]	92.56	91.15	— 1.41
$\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)$ M. V.	C = 2.48 H = 1.04 O' = 1.58 Doppelbindg. = 1.78 [2]	92.22	91.24	— 0 98
$\left(\frac{n_A^2-1}{n_A^2+2}\right)$ M. V.	C = 2.43 H = 1.02 O' = 1.56 Doppelbindg. = 1.59	89.02	88.38	— 0.64

Aus vorstehenden Zahlen wäre das Vorhandensein von 6 Doppelbindungen im amorphen Tetramethyläther zu folgern, wenn in der Molekel desselben gemäss unserer jetzigen Kenntniss vier Hydroxylgruppen und ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom vorausgesetzt werden. Nimmt man weiter in der Molekel des Aethers zwei Resorcinkerne an und auf jeden derselben drei Doppelbindungen entfallend, so wäre die jene beiden Kerne verbindende Gruppe ohne doppelte Kohlenstoffverkettungen. Im Einklang damit reagirt der Tetramethyläther nicht mit Kaliumnitrit und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur, mit Ausnahme des kleinen Antheils, welcher eine rein oxydirende Behandlung erfährt. Zu bemerken ist aber, dass die Landolt'sche Formel $= \left(\frac{n-1}{d}\right)$ M. V. ein von dem in der Tabelle angeführten Resultat abweichendes liefert.

Dibrombrasilintetramethyläther $C_{16}H_8Br_2(OCH_3)_4$ Auf eine im Gewicht 20 procentige Tetramethyläther-lösung in verdünntem Alkohol lässt man 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur eine 10 procentige Bromlösung in Eisessig einwirken. Es scheidet sich nach dieser Zeit ein gelbes, sandig krystallinisches Pulver ab, welches aus Alkohol umkrystallisirt bei 215° C. constant schmilzt. Zeigt gelblichweisse Farbe, Unlöslichkeit in Alkalien und enthält kein Additions-

[1]) Conrady, Zeitschr. f. phys. Chemie III [3] 226.

[2]) Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 35.

brom. Von Solventien schwieriger aufgenommen als Monobromtetramethylbrasilin.

Ber. für $C_{16}H_8Br_2O(OCH_3)_4$		Gefunden I.	II.
Br	32.00	34.00	32.18 pCt.

Monobrom- und isomeres Dibrombrasilintetramethyldibromid, $C_{16}H_7BrO(OCH_3)_4Br_2$ und $C_{16}H_6Br_2O(OCH_3)_4Br_2$. Man vermischt durch Eiswasser kalt gehaltene 20 procentige Tetramethyläther- und 10 procentige Bromlösung (im Gewicht) beides in Eisessig und erhitzt nach Zusatz des Broms vorsichtig bis nahe zum Sieden. Ohne dies Erwärmen würde nach Verlauf einiger Stunden der bereits beschriebene, tetrabromirte Brasilintetramethyläther anschiessen, so aber scheiden sich, oft schon während des Erhitzens, lebhaft scharlachroth gefärbte Krystalle ab. Drei- bis vierstündiges Stehenlassen führt zur besten, bisher erreichten Ausbeute von 60 pCt. (an Gewicht Ausgangssubstanz), verursacht aber Beimischung der tiefbraunrothen Tetrabromtetramethylbrasilinkrystalle, die durch mechanische Auslese nur schwierig abzuscheiden sind. Am besten wird filtrirt, ehe noch die eben erwähnte Substanz sich beimengt, mit Eisessig und absolutem Aether gewaschen, kurze Zeit über concentrirter Schwefelsäure und bis zur Gewichtsconstanz über Aetzkalk getrocknet. Man erreicht aber nur eine angenäherte Gewichtsconstanz. Die Brombestimmung gelang nur durch Glühen mit Aetzkalk, da trotz vorsichtiger Erwärmung die Einschlussröhren (nach Carius) platzten.

Ber. für $C_{16}H_7BrO(OCH_3)_4 . Br_2 + 2\,Ac$		Gefunden I.	II.	
C	37.77	37.55	38.69	pCt.
H	3.86	3.18	2.44	»
Br (Gesammt)	34.33	35.34	—	»
Br (abspaltb.)	28.97 (= 2 At. Br.)	23.59	22.89	»
Ac	19.76	18.38	18.59	»

Die Substanz ist also ein Monobromdibromid des Brasilintetramethyläthers. Um bessere Analysenzahlen zu erhalten, trockneten wir über einer innig verriebenen Mischung von Braunstein und Bromkalium, welche gemäss den Gesetzen des Gleichgewichts bei chemischer Umsetzung Essigsäuredampf absorbirt und dafür langsam Brom abgiebt. Wir erhielten genaue Gewichtsconstanz, konnten aber die eben beschriebene Verbindung nicht wieder erhalten. Die dargestellten Krystalle behielten genau die scharlachrothe Farbe und das sonstige Aussehen, enthielten aber vier statt drei Atome Gesammtbrom, so dass sie als isomer mit den braunrothen des bereits beschriebenen Tetrabrom-Brasilinmethyläthers erscheinen. Letztere haben wir als Nebenproduct des scharlachrothen Körpers nochmals analysirt und die früher

gegebenen Analysen [1]) bestätigt gefunden. Zu der Formel gehört noch 1 Molekül Krystallessigsäure, welche wir damals durch Erwärmen vor der Analyse austrieben.

Ber. für $C_{16}H_6Br_4(OCH_3)_4O$ + Ac		Gefunden 1. braunrothe Krystalle I.	II.	2. scharlachrothe Krystalle I.	II.	
C	36.77	35.54	35.86	—	—	pCt.
H	3.06	—	2.49	—	—	»
Br (Gesammt)	44.57	44.10	—	44.82	44.50	»
Br (abspaltb.)	22.29 (= 2 At. Br.)	27.02	—	—	—	»
Ac	8.35	7.73	—	—	—	»

Demnach gäbe es zwei isomere Dibromdibromide des Tetramethyläthers. Wir wollen es noch genauer feststellen.

Weiteres über das Brasileïn.

Neue Darstellungsweise. In eine durch Eiswasser gekühlte etwa 30 procentige (i. Gew.) Brasilineisessiglösung wird allmählich gepulvertes Kaliumnitrit im Gewicht von 1 Molekül auf 1 Molekül Brasilin eingetragen. Nach dem Eintragen stellt man mehrere Stunden bei Seite, sammelt die ausgeschiedenen Krystalle, wäscht mit Eisessig und zuletzt mit Wasser. Der so erhaltene, kurze Zeit auf dem Wasserbad getrocknete Körper gab im Kohlensäurestrom bei 140° ein Molekül Wasser ab. Vor und nach dieser Abgabe wurde analysirt:

	Berechnet für a) $C_{16}H_{12}O_5$	b) $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$	Gefunden a) bei 140° im Kohlensäure-Strom getrocknet	b) auf dem Wasserbad getrocknet	
C	67.60	63.57	67.50	63.57	pCt.
H	4.23	4.63	4.49	4.63	»
H_2O	—	5.96	—	5.96	»

Die Analysenzahlen, der Wassergehalt und das sonstige Verhalten liessen keinen Zweifel, dass Brasileïn vorlag. Die Ausbeute nach beschriebenem Verfahren war 70 pCt. vom Gewicht des angewandten Brasilins [2]).

Identitätsbefund der Brasileïne verschiedener Darstellungsart:

1. Erdmann, Schulze, später Hummel und Perkin [3]): »Durchleiten von Luft durch ammoniakalische Brasilinlösung«.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3015 ist statt $C_{16}H_8Br_4(CH_3)_4O_5$ die Formel $C_{16}H_6Br_4(CH_3)_4O_5$ anzuwenden mit 36.45 pCt. Kohlenstoff und 2.73 pCt. Wasserstoff statt 36.36 pCt. Kohlenstoff und 3.03 pCt. Wasserstoff.

[2]) Auch Hämatoxylin liefert auf diese Weise Hämateïn, welches aus Eisessig in cantharidenglänzenden Krystallen anschiesst.

[3]) Diese Berichte XV, 2337.

2. Liebermann und Burg[1]: »Behandlung von Brasilinlösung mit Jod (jodhaltiges Präparat nach Buchka)«.

3. Buchka und Erk[2]): »Oxydation mit Salpetersäure in ätherischer Lösung«.

4. Mit Kaliumnitrit.

A) Brasileïne nach den eben skizzirten Methoden bereitet lassen sich in kleineren Mengen gut aus 70 procentiger Essigsäure umkrystallisiren. Es gelang bei allen, den von Buchka (l. c.) erwähnten Silberglanz zu erzielen. Eintrocknende Acetonlösung bewirkt Auftreten von Goldglanz.

B) Diese Berichte XXII, 1560 ist ein verschiedenes Verhalten der Brasileïne bei der daselbst beschriebenen Reduction in saurer und alkalischer Lösung angegeben. Die mehrfach umkrystallisirten Brasileïne zeigen keine Unterschiede mehr in dieser Hinsicht.

C) Die Krystalle der vier Brasileïne zeigten unter dem Mikroskop durchgängig die gleiche Form winziger, diamantglänzender, blattartiger Nadeln von rothbrauner Farbe, einzelne öfter parallel gestellt und alle häufiger zu grösseren, kugelförmigen Aggregaten vereinigt; Unterschiede bestehen nur in der Länge und Breite der Nadeln und zwar geringfügige.

D) Erwärmt man, statt mit Essigsäureanhydrid allein (wie in letzter Abhandlung) mit diesem Agens unter Zufügung von Zinkstaub und einem Körnchen geschmolzenem Chlorzink etwa 1—2 Stunden bis zum Kochen des Anhydrids, erhitzt unter Wasserzusatz und lässt die so erhaltene Lösung langsam unter dem Exsiccator verdunsten, so erhält man schöne, stark glänzende millimeterlange Blättchen von gelblichweisser Farbe. Nur bei dem nach Hummel und Perkin bereiteten Brasileïn fiel die Farbe etwas dunkler aus. Sämmtliche erhaltene Krystalle wurden, soweit es die erhaltene Menge erlaubte, umkrystallisirt und von den vier Präparaten der Schmelzpunkt bestimmt.

Aus Brasileïn der Darstellungsart No. 2 und No. 4 (siehe oben) bereitetes Präparat schmolz am gleichen Thermometer und gleichzeitiger Bestimmung bei 203—204° unter vorgängiger Erweichung bei 202° und Braunfärbung bei 192°.

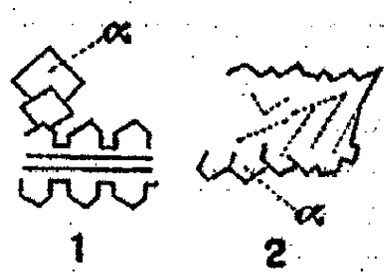
Präparate von Brasileïn, nach No. 1 und No. 2 bereitet, zeigten ersteres bei 178°, letzteres bei 189° bereits Dunkelfärbung. Bei etwa 192° trat aber auch hier ausgesprochene Braunfärbung und bei 202° Erweichung ein, wenn auch das Schmelzen erst bei 204—207° vollendet war.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1386.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1142.

Die Krystallform der so untersuchten Präparate war bei dem aus Brasileïn No. 1 bereiteten vollkommen einheitlich und bestand aus parallel nebeneinander, zum Theil dachziegelartig übereinander gelagerten doppeltbrechenden Blättchen mit, so gut es sich messen liess, gleichen Begrenzungswinkeln α (siehe Fig.).



1 2

Die übrigen Präparate zeigten eine Beimischung weniger, fast rectangulär begrenzter, vollkommen farbloser und durchsichtiger, äusserst dünner Tafeln. Wir haben daher nur das neben dem ersten Präparat noch vergleichsweise einheitlichste (aus Brasileïn nach No. 2) analysirt und zwar beide exsiccatortrocken, letzteres ausserdem noch bei 140° im Kohlensäure-Strom von Krystallessigsäure befreit. Die Zahlen deuten wohl auf ein triacetylirtes Dibrasilin (siehe letzte Abhandlung, S. 1561), doch giebt die Analyse darüber, sowie über den Wasserstoffgehalt bei letzterem wegen der geringen Differenzen keinen Aufschluss. Die Raoult'sche Methode [1]) versagte.

	Berechnet für a) $C_{16}H_9O_5(COCH_3)_3$ + 2Ac	b) frei von Krystallessigsäure	Gefunden I. Präparat (No. 1)	I. Präparat (No. 2)	II. Präparat (No. 2)	
C	58.87	—	59.54	—	—	pCt.
H	4.90	—	4.90	—	—	»
Essigsäure	—	43.90	—	46.62	47.66	»
Krystallessigsäure	2.23	—	—	2.98 [2])	—	»

E) Schliesslich haben wir noch die Tetramethyläther der vier Brasileïne genau nach der gleichen Methode (diese Berichte XXI, 3009) darzustellen versucht. Wir erhielten jedoch nur gelblich gefärbte amorphe Substanzen, welche durch fractionirte Wasserfällung aus essigsaurer oder alkoholischer Lösung zu reinigen versucht wurden. Die Ausbeute ist sehr gering, da die Trennung von den niedriger methylirten Brasileïnen durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Alkali zu grossen Verlusten führt. Mit Ausnahme des aus Brasileïn No. 2 bereiteten beobachteten wir an den drei übrigen Präparaten den Beginn der Sinterung übereinstimmend bei 59—63° C., bei ersterem jedoch zwischen 70—75°, was aber auch in einem geringen Jodgehalt begründet sein kann. Bei 102—106° waren alle Präparate geschmolzen. Wir ziehen aus den von A) bis E) mitgetheilten Thatsachen den Schluss, dass die Brasileïne der vier Darstellungsarten identisch sind, was schon Buchka und Erk (l. c.) bezüglich der drei ersten ausgesprochen.

[1]) Dafür scheint auch das Schmelzen und die Temperatur desselben zu sprechen.

[2]) Die zu hohen Zahlen schieben wir auf die nicht völlige Einheitlichkeit des Productes.

Brasileïndioxim: 0.3 g Brasileïn wurden mit 20 ccm starkem Alkohol, überschüssigem Hydroxylamin und ein Paar Tropfen Salzsäure (concentrirter) 3—4 Stunden im Rohr auf 130° C erhitzt. Darauf wird der Inhalt abfiltrirt, das aus dem Filtrat mit Kochsalzlösung Ausgefällte und Ausgewaschene mit dem Filterinhalt vereinigt und nun Alles in Natronlauge gelöst und abermals filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Oxim durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ab, wird mit heissem Wasser gewaschen, erst auf dem Wasserbad und dann bei 140° im Kohlensäurestrom getrocknet. Nicht umkrystallisirbar, da besonders in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich.

Ber. für $C_{16}H_{10}O(OH)_2(NOH)_2$		Gefunden
C	61.14	60.32 pCt.
H	4.46	4.12 »
N	8.92	8.00 »
O	25.48	— »

Verbindung des Brasileïns mit Phenylhydrazin. Zur Darstellung ist $^3/_4$ stündiges starkes Erhitzen unter Aufsieden des Phenylhydrazins ($1^1/_2$—2 ccm auf 0.1 g Brasileïn) nothwendig. Alsdann wird ein mit verdünntem Ammoniak verriebener Tropfen der heissen Lösung auf dem Uhrglas nur eine schwache, fast braune Färbung erzeugen. Durch Behandlung mit wässeriger Salzsäure ungelöst Bleibendes wird mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung unangegriffenen Brasileïns mit verdünntem Ammoniak kalt digerirt, dann nochmals mit Wasser gewaschen. Das Ganze löst sich dann leicht in warmem, starkem Alkohol, fällt aber nach dem Erkalten erst auf Zugabe von gepulvertem essigsaurem Natron wieder heraus. Nimmt man wieder in Alkohol auf und fällt nochmals, so ist hartnäckig anhaftendes Phenylhydrazin entfernt. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Wasser und kocht schliesslich mit letzterem aus. Exsiccatortrocken enthält die Verbindung Wasser, welches bei 140° im Kohlensäurestrom fortgeht.

	Berechnet für: a) $C_{16}H_{12}O_4(N_2HC_6H_5)$	b) $C_{16}H_{12}O_4(N_2HC_6H_5)+3H_2O$	Gefunden I.	II.
C	70.59	—	70.34	69.80 pCt.
H	4.81	—	5.53	4.22 »
N	7.49	—	6.69	7.90 »
H_2O	—	12.62	13.76	12.41 »

(Analyse I und II von Präparaten verschiedener Darstellung) dunkelbraunes Pulver, unschmelzbar, leichter in Eisessig und Alkohol als Brasileïn löslich, in Alkali mit brauner Farbe. Bei obigen Darstellungsverfahren entwickelt sich weit reichlicher Ammoniak, als Phenylhydrazin unter gleicher Bedingung für sich allein giebt, man kann daher an eine alkoholische Gruppe im Brasileïn denken. (E. Fischer, diese Berichte XX, 821.)

Zusammenfassung.

1. Die Brombrasileïnbromide gehen mit Zinkstaub und Essigsäure oder deren Anhydrid behandelt in Di- und Tribrombrasileïne oder deren Acetylderivate über. Alle Acetylirungsstufen des Dibrombrasileïns, Tribrom- und Tetracetyltribrombrasileïns wurden so erhalten. Sind alle umkrystallisirbar.

2. Der Brasilintetramethyläther existirt in einer amorphen Modification, deren Refractionsäquivalent bestimmt wurde. Die Lorentz'sche Formel weist auf 6 Doppelbindungen hin.

3. Vom Tetramethyläther wurde ferner die Dibromverbindung [$C_{16}H_8Br_2(OCH_3)_4O$] und ein nur einmal erhältliches Monobromdibromid [$C_{16}H_9Br(OCH_3)_4O \cdot Br_2$] dargestellt. Dasselbe entstand bei Einwirkung von 10 Gewichtsprocenten Brom in Eisessig auf 20 Gewichtsprocente Brasilinmethyläther im gleichen Lösungsmittel, abgekühlt, gemischt und dann die Mischung vorsichtig bis nahe zum Sieden erhitzt. Fast durchgängig bildet sich aber dann eine scharlachrothe Substanz in Krystallen, die nach bis nun ausgeführten Analysen als ein Isomeres des beschriebenen, tetrabromirten Brasilinmethyläthers [$C_{16}H_8Br_2(OCH_3)_4O \cdot Br_2$] aufzufassen sind, welcher letztere daneben erzeugt wird.

4. Auf Brasilintetramethyläther in Eisessiglösung wirkt Kaliumnitrit nicht ein. Auf Brasilin dagegen unter Entstehung von Brasileïn, in guter Ausbeute (70 pCt. an Gewicht) und leicht rein zu erhalten. Vierte Darstellungsmethode.

5. Es giebt nur ein Brasileïn. Dies schliessen wir bei den nach verschiedenen Methoden erzeugten a) durch gleiche Umkrystallisirbarkeit (Eisessig) und Erzielbarkeit von Silberglanz bei allen, sowie gleiche Krystallgestalt bei mikroskopischer Betrachtung; b) durch gleichen Schmelzpunkt und gleiche Krystallgestalt von mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub (unter Beifügung geschmolzenen Chlorzinks) dargestellten Acetylverbindungen der Formel [$C_{16}H_9(OCH_3)_2O_5 + 2Ac$], deren Wasserstoffgehalt unsicher, Moleculargrösse nicht bestimmbar (polymeres Triacetylbrasilin?); c) durch gleiches Verhalten der nach gleicher Methylirungsmethode dargestellten Producte.

6. Hydroxylamin wirkt auf Brasileïn unter Bildung eines Dioxims, Phenylhydrazin unter Ammoniakentwicklung ein (alkoholische Gruppe?), wobei eine Molekel des Agens an die des Brasileïns tritt (Hydrazon).

Zürich und Wädensweil, im Mai 1890.

214. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Melitriose und der Melibiose.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

In unserer letzten Mittheilung[1]) haben wir über einige Eigenschaften und über die Constitution des von uns entdeckten Disaccharids, der Melibiose[2]), nähere Angaben gemacht. Als charakteristischstes Merkmal der Melibiose bezeichneten wir ihr Osazon, das leicht rein darzustellen und durch Analyse und seine physikalischen Eigenschaften als solches unschwer zu identificiren ist.

Die Bemühungen, den sehr hygroskopischen Zucker zum Krystallisiren zu bringen, sind bis jetzt nicht von Erfolg begleitet gewesen. Wir mussten uns daher begnügen, den amorphen Zucker der Analyse zu unterwerfen. Bei der Darstellung der Melibiose durch Hydrolyse der Melitriose mittelst Schwefelsäure haben wir beobachtet, dass beim Auskochen des von Säure befreiten, möglichst concentrirten Inversionssyrups mit absolutem Alkohol nicht nur Lävulose, sondern auch ziemliche Mengen von Melibiose in Lösung gehen; beim Erkalten des heiss abgegossenen Alkohols fällt jedoch der grösste Theil der gelösten Melibiose als weisses Pulver aus, welches mit Phenylhydrazin kein in heissem Wasser lösliches Osazon bildet, also keine Lävulose enthält. Das Auskochen des Inversionssyrups mit absolutem Alkohol wird so lange fortgesetzt, bis der im Kolben ungelöst gebliebene Zucker durch Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin keine Lävulose mehr anzeigt. Er kann dann direct mit den Niederschlägen, welche die heissen alkoholischen Flüssigkeiten gebildet haben, vereinigt werden.

Bei vollständigem Entwässern des Zuckers ist die Vorsicht zu gebrauchen, zuerst mehrere Stunden bei 70—80° im Vacuum zu erwärmen, um so den grössten Theil des Wassers zu entfernen. Dann erst darf die Temperatur gesteigert werden. Auf diese Weise wird das Schmelzen der Melibiose, welches infolge ihres Wassergehaltes schon unter 100° eintritt, verhindert.

0.1946 g entwässerte Melibiose gaben 0.3012 g Kohlensäure und 0.1204 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{22}O_{11}$
C	42.26	42.10 pCt.
H	6.87	6.43 »

Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde die Melibiose nicht entwässert, sondern in einem besonderen Theile der

[1]) Diese Berichte XXII, 1678.
[2]) Diese Berichte XXII, 3118.

Wassergehalt bestimmt; dies geschah durch Mengen der abgewogenen Substanz mit Sand von gleichfalls bestimmter Menge und Erhitzen auf 105—110°, bis zum constanten Gewicht. Die zur Bestimmung angewendete Menge entsprach 0.9893 g wasserfreier Melibiose; in Wasser gelöst und auf 25 ccm Volumen verdünnt, drehte sie bei 17° C. im 1 dm-Rohr des Soleil-Scheibler'schen Apparates im Mittel 14.5° rechts. Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +126.7°$. Eine zweite Probe, entsprechend 0.9932 g in 25 ccm wässeriger Lösung drehte im 2 dm-Rohr unter sonst gleichen Umständen + 29.4°. Hieraus berechnet sich $(\alpha)_D$ zu + 127.9°. Diese Bestimmungen haben natürlich nur einen relativen Werth, da der amorphe Zucker keine Garantie der Reinheit bietet. Doch kann mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass das specifische Drehungsvermögen der Melibiose bedeutend höher ist als das der Militriose; unsere früher ausgesprochene Vermuthung [1]), dass der Lävuloserest der Melitriose die specifische Drehung derselben nach rechts in negativem Sinne beeinflusse, ist damit bestätigt.

Zur besseren Charakterisirung des neuen Disaccharids haben wir gesucht, zu krystallisirenden Derivaten desselben zu gelangen. Es ist dies gelungen durch Darstellung des Melibiosephenylhydrazins und der Octacetylmelibiose.

Melibiosephenylhydrazin.

Zur Darstellung dieser Verbindung lösten wir nach E. Fischer's Vorschrift [2]) so viel Phenylhydrazin in der syrupdicken Lösung der Melibiose, als die Menge dieses Zuckers betrug. Da auch nach mehreren Tagen keine Krystallisation eintrat, so wurde der Syrup in starkem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether die gebildete Verbindung gefällt, mit Aether gewaschen und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Verbindung langsam auf 100° erhitzt bis zum constanten Gewicht.

0.2044 g Substanz gaben bei 760.5 mm und 13.5° C. 11.8 ccm Stickstoff.
0.2160 g Substanz gaben bei 760.5 mm und 13.5° C. 12.5 ccm Stickstoff.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{28}O_{10}N$
N	6.81	6.82	6.49 pCt.

Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich der Körper aus mikroskopisch kleinen Kryställchen zusammengesetzt. Im trockenen Zustande ist er hellgelb gefärbt. Er löst sich nicht in Aether, Benzol, Chloroform; in Wasser ist er leicht löslich, schwer löslich in Alkohol, wodurch er sich von den ihm chemisch ähnlichen Hydrazinen der Glycosen unterscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°, bei circa

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1678.
[2]) Diese Berichte XX, 824.

160° zersetzt sich die Verbindung unter Bräunung und Gasentwickelung. Die Lösung wird durch alkalische Kupferlösung beim Erwärmen rasch reducirt. Mit essigsaurem Phenylhydrazin in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, entsteht Phenylmelibiosazon.

Octacetylmelibiose, $C_{12}H_{14}O_{11}.(C_2H_3O)_8$.

10 g wasserfreie Melibiose werden mit 40 g Essigsäureanhydrid und 20 g geschmolzenem essigsaurem Natron am Rückflusskühler 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, das Reactionsproduct dann in Wasser gegossen und der ausfallende ölförmige Körper mit öfters erneuertem Wasser gewaschen. Dadurch wird die Beschaffenheit der Acetylverbindung allmählich zähflüssiger und zuletzt vollkommen fest und krystallinisch, in welchem Zustande sie sich leicht pulvern lässt. Man sammelt das Product auf dem Filter, trocknet es möglichst durch Abpressen mittelst Fliesspapiers und löst es dann in heissem absolutem Alkohol auf. Aus dieser Lösung beginnt die Verbindung nach einigen Stunden in deutlichen, mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Nädelchen zu krystallisiren, die strahlenförmig von einem Mittelpunkt auslaufen. Durch nochmalige Umkrystallisation ist die Verbindung völlig rein.

0.4102 g Acetylmelibiose geben 0.7416 g Kohlensäure und 0.2167 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$
C	49.31	49.56 pCt.
H	5.87	5.60 »

Da das procentische Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff auch bei geringerer Acetylirungsstufe sich wenig ändert, so konnte ein sicheres Urtheil über die Zusammensetzung nur durch Bestimmung der Acetylgruppen mittelst Verseifung gewonnen werden. Dazu eignet sich am besten Zehntel-Normalschwefelsäure, da diese beim Erhitzen mit Melibiose, wie ein Versuch zeigte, nichts an ihrer Acidität einbüsste.

1. 0.2045 g Acetylmelibiose wurden mit 100 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure 6 Stunden lang unter Abkühlung gekocht. Zum Zurücktitriren wurden 124.05 ccm Zehntel-Normalbarytlösung verbraucht.

2. 0.1792 ccm ebenso mit 100 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure verseift und 121.05 ccm Barytlösung zum Zurücktitriren verbraucht.

Die Menge der bei der ersten Analyse gebildeten Essigsäure findet man zu 70.6 pCt. der verseiften Acetylmelibiose; durch die zweite Analyse wurde 70.48 pCt. gefunden. Die berechnete Menge der durch Verseifung einer achtfach acetylirten Melibiose entstehenden Essigsäure beträgt 70.79 pCt. Es ist also kein Zweifel, dass das krystallisirte Derivat der Melibiose die Octacetylmelibiose ist. Da die Darstellungsweise in der Regel zu dem höchst acetylirten Product

führt und auch die anderen Disaccharide keine höheren Acetylverbindungen liefern, so ergiebt sich aus der Zusammensetzung obiger Verbindung, dass die Melibiose (neben ihrer Aldehydnatur) den Charakter eines achtwerthigen Alkohols besitzt.

Die Verbindung, welche stark bitter schmeckt, schmilzt bei 170 bis 171°. Bei der grossen Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Melibiose und Lactose ist es auffallend, dass die achtfach acetylirten Derivate dieser beiden Disaccharide einen sehr bedeutenden Unterschied im Schmelzpunkt zeigen; derjenige der Octacetyllactose liegt bei 86°.

Die Octacetylmelibiose ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas leichter in heissem, aus welchem sie beim Erkalten in mikroskopisch kleinen Warzen ausfällt. In Chloroform ist sie leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, in Eisessig und Benzol, weniger leicht in Aether, schwer in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

0.4129 g bei 100° getrocknete Substanz, in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform (2:1) gelöst und zu 25 ccm mit diesem aufgefüllt, drehte bei 18° C. im Soleil-Scheibler'schen Polarisationsapparat im 2 dm-Rohr + 9.0°. Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +94.2°$.

Fehling'sche Lösung wird durch die Octacetylmelibiose beim Erwärmen reducirt. Gegen Phenylhydrazin zeigt sie dasselbe Verhalten, welches in jüngster Zeit von Erwig und Königs [1]) für die Pentacetylverbindungen der Dextrose, Galactose und Lävulose beobachtet worden ist. Wie diese, so löst sich auch die Octacetylmelibiose leicht in der Base auf, ohne aber in chemische Verbindung mit derselben zu treten; selbst nach mehrstündigem Stehen kann sie unverändert wieder aus der Lösung abgeschieden werden. Eine weitere Bestätigung für die Nichtverbindungsfähigkeit des Körpers mit Phenylhydrazin ist ferner darin zu sehen, dass die Lösung der Acetylmelibiose in Phenylhydrazin dasselbe specifische Drehungsvermögen zeigt wie die Lösung der Acetylverbindung in Chloroform und Alkohol. 0.4343 g der Verbindung, in wenig Phenylhydrazin gelöst und mit Alkohol auf 25 ccm aufgefüllt, zeigten im 1 dm-Rohr des Soleil-Scheibler'schen Apparates + 4.7°. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +93.6°$. Die beobachtete Ablenkung blieb mehrere Tage constant.

Ueber die Werthigkeit der Melitriose.

Verbindungen der Muttersubstanz der Melibiose, der Melitriose, sind noch wenig bekannt. Zwar waren die Verbindungen, welche der Zucker mit Basen bildet, schon öfters Gegenstand der Untersuchung [2]);

[1]) Diese Berichte XXII, 1466, 2210; XXIII, 674.

[2]) Rieschbiet und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 232, 182 und 253, 195.

da dieselben jedoch weder durch Krystallisation noch auf anderem Wege mit Sicherheit rein dargestellt werden können, da ferner noch nicht sicher entschieden ist, ob sie Additions- oder Substitutionsproducte darstellen, so ist ihr wissenschaftlicher Werth noch ein geringer. Als Polyalkohol wird die Melitriose eine grosse Anzahl von Verbindungen mit Säuren bilden. Wir suchten zu einem solchen Ester zu gelangen, in dem alle Hydroxylgruppen der Melitriose durch Säureradicale ersetzt sind, um durch die Analyse desselben die Atomigkeit des Zuckers bestimmen zu können und dadurch unsere früheren Mittheilungen über die Constitution desselben zu ergänzen.

Man gelangt zu diesem Ziele durch Acetyliren der vollständig entwässerten Melitriose nach Liebermann's Vorschrift. 10 g des Zuckers werden mit 40 g Essigsäureanhydrid und 20 g geschmolzenem essigsaurem Natron auf dem Wasserbade mit Rückflusskühlung erhitzt und das Product nach 1 stündiger Einwirkung in Wasser gegossen. Der ausfallende ölförmige Körper wird mit öfters erneuertem Wasser gewaschen, wodurch er zuletzt, wie die Acetylmelibiose, fest und krystallinisch wird. Das Product, auf einem Filter gesammelt und vom Wasser durch Pressen mit Filtrirpapier befreit, löst sich leicht in warmem absolutem Alkohol und aus dieser Lösung setzen sich unter günstigen Umständen nach einigen Tagen deutliche Kryställchen von scheibenförmiger Gestalt ab, die langsam wachsen und sich zuletzt zu einer festen den Boden des Gefässes bedeckenden Krystallkruste vereinigen. Dieselbe wurde von der Mutterlauge getrennt, zerkleinert, mit Fliesspapier abgepresst und im Vacuum getrocknet.

0.3791 g gaben 0.6879 g Kohlensäure und 0.1989 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$
C	49.48	49.69 pCt.
H	5.83	5.59 »

Eine sichere Entscheidung über die Zusammensetzung geben auch hier die Verseifungsanalysen. Die zu diesem Zwecke verwendete Zehntelnormalschwefelsäure wurde nach dem Vorgange von Erwig und Königs [1]) mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, um eine zersetzende Wirkung der Säure auf bei der Verseifung sich bildende Lävulose zu verhindern.

I. 0.2105 g mit 100 ccm Zehntelnormalschwefelsäure, auf 200 cbm mit Wasser verdünnt, erforderten nach 4½stündigem Kochen 123.9 cbm Zehntelnormalbarytlauge zur Rücktitration.

II. 0.1802 g erforderten unter den gleichen Verhältnissen 120.5 cbm Zehntelnormalbarytlauge zum Zurücktitriren.

Aus den beiden Analysen findet man, dass bei Verseifung 68.24 pCt. bezw. 68.18 pCt. Essigsäure sich gebildet hatten. Die Rechnung er-

[1]) Diese Berichte XXIII, 672.

giebt, dass 11fach acetylirte Melitriose 68.32 pCt. Essigsäure bei der Verseifung bildet. Aus der nahen Uebereinstimmung der Ergebnisse der Analysen mit der theoretischen Menge folgert, dass das vorliegende Acetylderivat die Undecylacetylmelitriose ist.

Die Verbindung, welche wie die Acetylmelibiose stark bitter schmeckt, reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Sie löst sich leicht in kaltem absolutem Alkohol, sehr leicht in heissem, scheidet sich jedoch beim Erkalten gewöhnlich amorph ab. Ebenso verhält sie sich gegen Aether. Sie löst sich ferner reichlich in Phenylhydrazin, Anilin, Chloroform, Benzol, Eisessig, wenig in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sich die Acetylverbindung durch Abkühlen oder durch Verdunsten des Lösungsmittels amorph ab. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 99—101°. 2.0497 g in 25 ccm alkoholischer Lösung drehten bei 17° C. im 2 dcm-Rohr des Soleil-Scheibler'schen Apparates + 43.7°. Das specifische Drehungsvermögen berechnet sich hieraus $(\alpha)_D = +92{,}2°$.

Da auch in diesem Falle nicht zu zweifeln ist, dass das höchst acetylirte Product entstanden ist, so folgt aus der Zusammensetzung der Undecylacetylmelitriose, dass die Melitriose den Charakter eines elfwerthigen Alkohols besitzt.

---

215. O. Loew: Bildung von Salpetrigsäure und Ammoniak aus freiem Stickstoff.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Gelegentlich meiner Versuche mit Platinmohr beobachtete ich, dass Natronlösung nach Schütteln mit trockenem Platinmohr einen Gehalt an Salpetrigsäure zeigte. Da der Mohr an der Luft getrocknet war, hielt ich es anfangs für wahrscheinlich, dass eine Verunreinigung aus der Luft stattgefunden habe.

Doch drängte sich mir bald auch der Gedanke auf, dass möglicherweise unter dem gleichzeitigen Einfluss von Platinmohr und einer starken Base freier Stickstoff zur Reaction gelangt sein könne.

Die Entscheidung dieser Frage schien mir um so mehr Interesse darzubieten, als durch die neueren und umfangreichen Arbeiten der HHrn. A. Baumann [1]) und S. Neumann [2]) es als endgültig ent-

[1]) Landw. Vers.-Stat. (1888), Bd. 35, 217.
[2]) Chem. Centralbl. 1890, I, 666.

schieden zu betrachten ist, dass beim Verdunsten von Wasser an der Luft kein salpetrigsaures Ammoniak entsteht, selbst nicht bei Anwesenheit verschiedener Salze und von Alkalien. A. Baumann zeigte unwiderleglich, dass die Reactionen, welche Schönbein erhielt, auf Producte der Gasflammen oder der Feuerung zurückzuführen sind [1]). Man braucht in der That nur 20—30 Secunden einen feuchten Kolben über eine kleine Flamme eines Bunsenschen Gasbrenners zu halten und mit etwas Wasser den Kolben auszuspülen, um damit eine sehr schöne Reaction mit dem Reagens von Griess zu erhalten, was sich zu einem instructiven Vorlesungsversuch eignet.

Trocknet man ein Taschentuch am Ofen und zieht es mit etwas Wasser aus, so liefert damit die Reaction von Griess eine sehr schöne Rothfärbung.

Wird Cigarrenrauch nur kurze Zeit durch eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Sulfanilsäure geblasen, so entsteht auf Zusatz von salzsaurem α-Naphtylamin eine ziemlich intensive Färbung.

Spuren von Salpetrigsäure findet man im Filtrirpapier sowie an vielen Gegenständen, die einige Zeit in einem Laboratorium verweilten. In der Luft eines mit vielen Gasflammen erleuchteten Zimmers ist die so schädliche Säure ebenfalls leicht nachzuweisen.

Es ist klar, dass nur die Anwendung sorgfältig gereinigter Luft die Frage nach der Entstehung von Ammoniumnitrit bei der Verdunstung von Wasser entscheiden konnte und dieser Entscheid ist im negativen Sinne von den genannten Herren erbracht worden.

Um nun bei meiner Beobachtung Gewissheit über den Ursprung der Salpetrigsäure und des Ammoniaks zu erhalten, musste mit peinlichster Umsicht verfahren werden. Ich stellte zunächst den Platinmohr aus einem Platinchlorid dar, das durch wiederholtes Abdampfen mit verdünnter Salzsäure von jeder Spur Stickoxyd befreit worden war; denn dieses ist bekanntlich häufig von der Darstellung her in jenem Salze enthalten; ferner wurden die Exsiccatoren, in welchen der Mohr getrocknet wurde, nur mit geschmolzenem Chlorcalcium oder absolut reiner Schwefelsäure beschickt, die Exsiccatoren, sowie sämmtliche Kolben, Proberöhren, Filter wurden unmittelbar vor der Anwendung mit controllirtem destillirten Wasser mehrmals ausgewaschen und eine Anzahl von Versuchen in einem vom Laboratorium entfernten Raume angestellt, in welchem weder Gasflammen brannten noch Feuerung unterhalten wurde.

---

[1]) Ich selbst schloss früher aus einer Beobachtung über Murexidbildung aus Alloxan in einer von Ammoniak freien Luft auf die Richtigkeit der Erklärung Schönbein's, muss aber den Einwand gelten lassen, dass das Ammoniak aus einer Selbstzersetzung des Alloxans stammen konnte.

Stets wurden Controlversuche ohne Mohr angestellt und mehrmals kam destillirtes Wasser zur Verwendung, welches mit Zusatz verdünnter Schwefelsäure nochmals destillirt war. Es ergab sich nun stets dasselbe Resultat:

Getrockneter Platinmohr, welcher an Wasser weder Spuren von Salpetrigsäure noch von Ammoniak abgiebt, liefert sofort diese beiden Körper, wenn er mit Natronlösung behandelt wird. Ist die Natronlösung sehr verdünnt (etwa 1 per mille), so erhält man nur Reactionen auf Salpetrigsäure, aber nicht auf Ammoniak.

Da nun das Nessler'sche Reagens noch $\frac{1}{10\,000\,000}$ Ammoniak ebenso deutlich anzeigt, als die Reaction von Griess ebenso viel Salpetrigesäure, so darf man wohl den Schluss ziehen, dass unter dem gleichzeitigen Einfluss des Mohrs[1]) und des Natrons zweierlei Processe stattfinden: 1. der in geringer Menge mit dem Sauerstoff am Platin verdichtete Stickstoff wird direct oxydirt zu Stickoxyd, welches sich rasch weiter in Salpetrigsäure verwandelt; 2. bei Anwendung concentrirter Natronlösung wird der Stickstoff auch zur Reaction mit dem Wasser veranlasst und salpetrigsaures Ammoniak gebildet[2]).

Nachdem ich diese Schlüsse aus vielen und mehrfach modificirten Versuchen ziehen durfte, versuchte ich die Darstellung grösserer Mengen Nitrit, sowie eine quantitative Bestimmung.

Frisch dargestellter Platinmohr (80 g) wurde mit 0.5procentiger Kalilösung (300 g) in einen Kolben gebracht, durch welchen gereinigte Luft gesogen wurde, welche durch concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Kalilauge und mehrere Gefässe mit Wasser passiren musste.

Nach zwölf Stunden wurde die Färbung mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin nach dem Ansäuern mit Salzsäure von 4mal stärkerer Intensität erhalten, als kurz nach dem Mischen. Zugleich ergab die Prüfung der eingeschalteten Controlflaschen, dass keine Spur salpetriger Säure mit der Luft in den Versuchskolben gelangt war. Grössere Mengen Nitrit sind auf diese Weise indess nicht zu gewinnen, weil der Mohr eine compacte am Boden festliegende Schicht bildet, welche durch den Luftstrom nicht aufgerührt wird. Ein besseres Resultat ist nur zu erwarten, wenn dem Platinmohr durch Austrocknen Gelegenheit gegeben ist, viel (stickstoffhaltigen) Sauerstoff an seiner Oberfläche zu verdichten.

Behufs einer quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure stellte ich folgenden Versuch an:

---

[1]) Die Darstellung geschah nach dem von mir beschriebenen Verfahren, diese Berichte XXIII, 290.

[2]) Verdünnte Schwefelsäure erwies sich völlig wirkungslos.

Frisch dargestellter Mohr wurde mit Natronlösung, dann mit Wasser anhaltend gewaschen, zuerst durch Decantation, dann auf einem vorher gewaschenen Filter. Dieses von Salpetrigsäure und Ammoniak völlig freie Product (23—24 g Trockensubstanz entsprechend) wurde noch feucht mit (ca. 5 g) frisch umkrystallisirtem Aetzbaryt, der ebenfalls absolut frei von diesen beiden Körpern war, gemischt, das Gemisch auf gewaschenem Filter rasch abgesogen und 2 Tage lang in einem mit geschmolzenem Chlorcalcium beschickten Exsiccator belassen. Die Mischung wurde hierauf mit 100 ccm Wasser angerührt und nach dem Abfiltriren mit 50 ccm nachgewaschen. Eine Probe des Filtrats gab nach Versetzen mit Natronlauge und Filtriren starke Gelbfärbung mit dem Nessler'schen Reagens, ferner eine andere Probe des Filtrats nach dem Ansäuern mit Salzsäure sofort äusserst intensive blauschwarze Reaction mit Jodkalium-Stärkekleister. Die Hauptmasse des Filtrates aber wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit 5—6 ccm kalt gesättigter Lösung von Sulfanilsäure und hierauf mit ebenso viel kalt gesättigter Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin versetzt. Es trat sofort eine an Intensität rasch zunehmende Rothfärbung auf, und nach Verlauf von 6—8 Stunden hatte sich sogar etwas des gebildeten Azofarbstoffes in Form braunvioletter Flocken abgeschieden. Ein colorimetrischer Vergleich ergab, dass die Totalmenge der gebildeten Salpetrigsäure annähernd 0.7 Milligramm betragen hatte [1]).

Es sei hier auch ein Beispiel erwähnt, welches zeigt, wie leicht der Platinmohr seine Wirksamkeit einbüsst. Gut mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschener Mohr wurde in viel absolutem Alkohol suspendirt, hierauf in ein Gemenge von Alkohol und Chloroform, schliesslich in blosses Chloroform gebracht und dann nach dem Abpressen in einem Exsiccator über Schwefelsäure einen Tag belassen. Mit Natronlösung behandelt, wurde weder von Salpetrigsäure, noch von Ammoniak eine nachweisbare Spur gebildet. Ich vermuthe, dass sich ein dünner Ueberzug von Platinchlorür bildete, welches der Gase verdichtenden Wirkung sehr hinderlich ist.

Dass Platin in höherer Temperatur Stickstoff mit Sauerstoff verbinden kann, fand in neuerer Zeit Hr. Ilosva [2]) Die Wirkung beginnt bei Mohr bei 180°, bei Schwamm bei 250° und beim Platin-

---

[1]) Zu colorimetrischen Vergleichen ist die Reaction von Griess nur dann zu gebrauchen, wenn die Menge der Salpetrigsäure weniger beträgt als $\frac{1}{200000}$, weil sonst der Azofarbstoff sich rasch unlöslich abscheidet. Der Vergleich muss mit Mischungen etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Bereitung vorgenommen werden. Die Resultate sind natürlich nur als Annäherungswerthe zu betrachten.

[2]) Bull. soc. chim. [3], 2, 739. Diese Berichte XXIII, Ref. 86.

blech bei 280°. Durch längeres Erhitzen auf 300° verliert das Platin seine Wirksamkeit, ein Umstand, welcher bei den früheren Versuchen von Kuhlmann [1]) das negative Resultat verschuldet haben mag.

Die hier beschriebene Umwandlung des freien Stickstoffs in assimilirbare Formen, ohne Mitwirkung von Elektricität und ohne Einfluss hoher Temperatur kann zweifellos ein pflanzenphysiologisches Interesse in Anspruch nehmen, denn was Platinmohr bei Anwesenheit starker Basen zu Stande bringt, werden Zellen mit besonders energischem Protoplasma auch bei nur schwach alkalischer Reaction zu Stande bringen können. Mehrere Beobachtungen deuten in der That darauf hin.

Berthelot fand, dass ein nicht sterilisirter Boden reicher an Stickstoffsubstanz in einer nicht auswaschbaren Form wird, und glaubt deshalb, dass Spaltpilze des Bodens den atmosphärischen Stickstoff zur Eiweissbildung benutzen können.

Prantl fand, dass niedere Algen (Nostoc) sich auch in stickstofffreien Nährlösungen auffallend üppig entwickeln können [2]).

Hellriegel und Wilfarth haben gezeigt [3]), dass Lupinen auch auf einem Boden, der frei von Ammoniaksalzen und Nitraten ist, gedeihen, wenn der Boden gewisse Spaltpilzarten enthält, welche fähig sind, mit den Wurzeln der Lupinen in Symbiose zu treten, wobei Wucherungen in Form von Knöllchen entstehen. Diese Knöllchen besitzen zwar, wie die übrige Wurzel, eine schwach saure Reaction; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Spaltpilze selbst in ihrem Innern eine schwach alkalische Reaction besitzen, welche den energischen Bewegungszustand ihres Protoplasmas so unterstützt, dass eine Umwandlung des mit dem Wasser eingedrungenen gelösten, molecularen Stickstoffs in salpetrigsaures Ammoniak ermöglicht wird [4]). Versuche, jene Spaltpilze in passenden stickstofffreien Nährlösungen bei Zutritt sorgfältig gereinigter Luft zu cultiviren, dürften zu interessanten Resultaten führen.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

---

[1]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. I, 2, S. 471.

[2]) Hedwigia, Bd. 28, 136 (1889).

[3]) Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen, Berlin 1888. Die gegen diese Forscher gebrachten Angriffe scheinen mir gegenüber den umfassenden und gründlichen Arbeiten derselben belanglos zu sein. Praznowsky hat zudem die Bacteriennatur der in den Wurzelknöllchen enthaltenen Gebilde bestätigt.

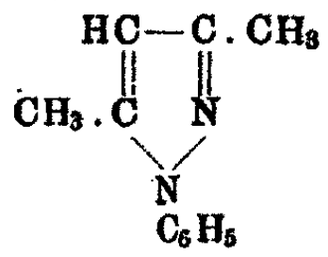
[4]) Andere Leguminosen verhalten sich den Lupinen ähnlich; die Gramineen aber gehen in einem Boden, frei von Stickstoffverbindungen, zu Grunde, selbst wenn jene Spaltpilze vorhanden sind, wie Hellriegel und Wilfarth feststellten. Die Wurzeln derselben sind zu einer Symbiose mit den Spaltpilzen nicht geeignet.

216. L. Balbiano: Ueber einige Derivate des 1-Phenyl-pyrazols.

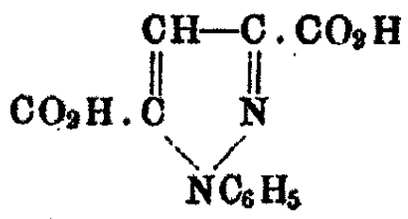
(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der Mittheilung [1]) über bromirte Derivate des 1-Phenylpyrazols sprach ich die Absicht aus, Versuche anzustellen, um die Stellung der Bromatome in jenen Körpern zu ermitteln, und habe daher meine Arbeit in der angedeuteten Richtung weitergeführt, besonders weil ich auf Grund bestimmter Thatsachen annehmen durfte, dass die zweifach substituirten Hydrazine mit Epichlorhydrin N- und C-substituirte Pyrazole gaben. Um die Stellung der für Methinwasserstoff im Pyrazolkern eingetretenen Gruppe zu ermitteln, brauchte ich einige weitere Abkömmlinge bekannter Constitution, und unter diesen sind von besonderer Wichtigkeit die Phenylpyrazolcarbonsäuren (welche aus den Alkylpyrazolen durch Oxydation entstehen) und zum Vergleich die Bromderivate.

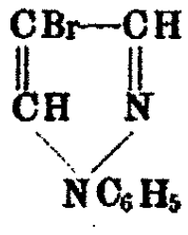
Zur Darstellung von 1-Phenylpyrazolcarbonsäuren bekannter Constitution kann man zweckmässig ausgehen von Diketonen und zwar am besten von Acetylaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$ (Combes), welches sich mit Phenylhydrazin zu 1-Phenyl-(3, 5)-dimethylpyrazol



vereinigt, über dessen Constitution kein Zweifel obwaltet. Durch Oxydation geht dieses Pyrazol in 1-Phenyl-pyrazol-(3, 5)-dicarbonsäure



über, und diese wird durch Brom übergeführt in 1-Phenyl-4-brompyrazol-(3, 5)-dicarbonsäure, welche durch Ueberhitzen in Kohlensäure und 1-Phenyl-4-brompyrazol



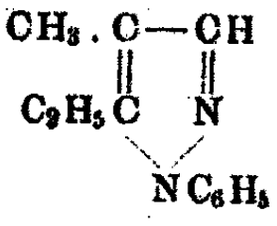
zerfällt.

---

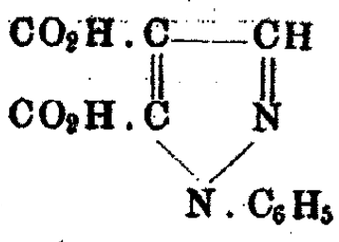
[1]) Ann. chim. pharmacol. IX (6), 1889. — Gazz. chim. Ital. 19, 128. — Diese Berichte XXII, Ref. 554.

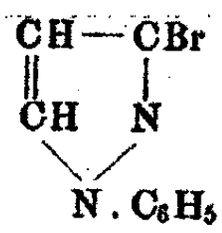
Zum Gegenversuch kann man 1-Phenyl-(3, 5)-dimethylpyrazol direct bromiren; das Product giebt bei der Oxydation dieselbe Brompyrazoldicarbonsäure, welche unter Austritt von Kohlensäure in 1-Phenyl-4-brompyrazol übergeht.

Arbeitet man in derselben Weise mit dem aus Formyldiäthylketon $C_2H_5.CO.CH(CH_3).COH$ (= α-Propionylpropionaldehyd von Claisen und Meyerowitz[1]) entstehenden 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol



so sollte man zur 1-Phenylpyrazol-4, 5-dicarbonsäure und zum 1-Phenyl-3-brompyrazol





gelangen.

Bis jetzt habe ich mich mit dem ersten Theil dieser Aufgaben beschäftigt, d. h. mit den Abkömmlingen des Acetylacetons und zwar Dank der Freigiebigkeit der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning zu Höchst und der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. E. von Gerichten, welche mir Acetylaceton, das Ausgangsmaterial für diese Versuche zur Verfügung gestellt haben. Ich spreche diesen Herren hiermit meinen lebhaften Dank aus.

1-Phenylpyrazol-3, 5-dicarbonsäure.

20 g 1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrazol werden im Wasserbade unter häufigem Umrühren mit einer Lösung von 74 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser und 20 ccm einer 50procentigen Kalilauge erwärmt. Die Oxydation vollzieht sich langsam; wenn die Flüssigkeit entfärbt ist, destillirt man sie im Dampfstrom, um die geringe Menge des unangegriffenen Pyrazols zurück zu gewinnen, und filtrirt von den Manganoxyden ab. Das alkalische Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die sich abscheidende Säure war zunächst harzig, erschien aber nach dem Reiben krystallinisch; sie wurde wiederholt mit Aether ausgezogen und schliesslich durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt. Die Ausbeute an roher Säure betrug 15 g.

[1]) Diese Berichte XXII, 3276.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	56.98	56.89 pCt.
H	3.57	3.44 »
N	11.92	12.06 »

Die 1-Phenylpyrazol-3, 5-dicarbonsäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen, kugelig angeordneten Blättchen; sie ist sehr wenig in kaltem, wenig in warmem Wasser löslich, aus welchem sie in mikroskopischen, langen, fächerförmig gruppirten Blättchen anschiesst.

Sie löst sich sehr wenig in Chloroform, Benzol und warmem Ligroïn, etwas besser in Aether und wird von siedendem Eisessig und von Alkohol aufgenommen. Unter Zerfall und Gasentwicklung schmilzt sie bei 255—256°.

Ammoniumsalz. Man löst die Säure in einem geringen Ueberschuss von Ammoniak, dampft auf dem Wasserbade zum Syrup ein und fügt dann absoluten Alkohol hinzu, worauf sich beim Stehen das Salz in kuglig gruppirten Blättchen abscheidet. Der Analyse zufolge liegt das neutrale Salz vor:

	Gefunden	Ber. f. $C_3H(CO_2NH_4)_2N_2C_6H_5$
N	20.98	21.05 pCt.

Es ist sehr leicht in Wasser löslich und schmilzt im Capillarrohr unter Gasentwicklung bei 210—212°.

Das Bleisalz, aus dem Ammoniumsalz und Bleiacetat erhalten, ist eine flockige, beim Kochen krystallinisch werdende Fällung und nahezu unlöslich in heissem Wasser. Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_3H(CO_2)_2PbN_2C_6H_5$
Pb	47.22	47.29 pCt.

Das Silbersalz wird ähnlich dem Bleisalz bereitet, bildet einen schleimigen, durchsichtigen Niederschlag, wird beim Kochen krystallinisch und ist nahezu unlöslich in siedendem Wasser und am Lichte sehr beständig.

	Gefunden	Ber. für $C_3H(CO_2Ag)_2PbN_2C_6H_5$
Ag	48.43	48.43 pCt.

Das Baryumsalz. Die Säure wird mit überschüssigem Barytwasser gelöst, der Ueberschuss der Base durch Kohlensäure entfernt. Das Salz ist äusserst löslich in Wasser und zerfliesslich. Die concentrirte wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Alkohol weisse Flocken, welche zu einem Gummi eintrocknen.

1-Phenyl-4-brompyrazol-3, 5-dicarbonsäure.

Zu einer Lösung von 1 Theil der Phenylpyrazoldicarbonsäure in 5—6 Theile warmer Essigsäure giebt man mit einem Male die

1 Molekül entsprechende Menge Brom im gleichen Gewichte Eisessig gelöst. Darauf schüttelt man wiederholt das Ganze durch und lässt 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, indem man dann und wann umrührt. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in Krystallen ab. Darnach fügt man das gleiche Volumen Wasser von gewöhnlicher Temperatur hinzu und lässt das Ganze über Nacht stehen. Am nächsten Tage erwärmt man, um die abgeschiedene Säure wieder aufzulösen, lässt dann langsam erkalten, filtrirt mit der Pumpe die entstandenen Krystalle ab, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser, presst sie zwischen Papier und trocknet sie im Ofen oder über Schwefelsäure. Die Ausbeute ist theoretisch.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_3Br(CO_2H)_2N_2C_6H_5$
C	42.29	42.44 pCt.
H	2.34	2.25 »
N	25.44	25.72 »

Die Phenylbrompyrazoldicarbonsäure krystallisirt in kleinen, farblosen Warzen, löst sich wenig in warmem Wasser, besser in warmem Alkohol und Eisessig, und schmilzt unter Zerfall und Gasentwicklung bei 244°.

Ammoniumsalz. Die Säure wird in einem geringen Ueberschuss von Ammoniak gelöst, dann zum Syrup eingedampft und mit absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das neutrale Salz in kleinen weissen Nadeln, welche unter Zersetzung und Gasentwickelung bei 190—192° schmelzen.

	Berechnet	Gef. für $C_3Br(CO_2NH_4)_2N_2C_6H_5$
N	16.37	16.23 pCt.

Das Bleisalz fällt als weisser, staubartiger Niederschlag aus, wenn man das Baryumsalz mit Bleinitrat oder -acetat versetzt. Es ist so gut wie unlöslich in kochendem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_3Br(CO_2)PbN_2C_6H_5$
Pb	40.36	40.24 pCt.

Das Silbersalz ist eine weisse, gelatinöse Fällung, wird beim Kochen krystallinisch und schwärzt sich leicht am Lichte.

Das Baryumsalz entsteht beim Absättigen der freien Säure mit Baryumhydrat in geringem Ueberschuss und Entfernen der überschüssigen Base mit Kohlensäure (in der Wärme). Die stark eingeengte Lösung giebt keine Krystalle, sondern erstarrt zu einer durchsichtigen, leimartigen Masse, welche allmählich verhärtet.

Aus der wässerigen Lösung wird das Salz durch Alkohol in Flocken abgeschieden; es ist zerfliesslich.

1-Phenyl-4-brompyrazol.

Die Phenylbrompyrazoldicarbonsäure wird im Oelbade auf 240 bis 250° erhitzt, wobei sie schmilzt und lebhaft Kohlensäure entwickelt. Den braunen Rückstand behandelt man mit warmem Alkohol, dem man etwas Ammoniumcarbonat zugesetzt hat, fällt aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz das Brompyrazol aus und reinigt es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_3BrH_2N_2C_6H_5$
Br	35.70	35.87 pCt.

Das Phenylbrompyrazol krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Nadeln, löst sich in Benzol, Aether und Chloroform, besonders in der Wärme, nicht in Wasser. Es schmilzt bei 81° (corr.) und zerfällt unter theilweiser Zersetzung bei 293—295°. Kleinentheils erleidet es die nämliche Zersetzung, wenn man es durch Ueberhitzen der Dicarbonsäure darstellt, weshalb kleine Mengen von Bromwasserstoff auftreten.

Das Chloroplatinat des Phenylbrompyrazols erhält man als orangefarbenen, schweren Niederschlag beim Vermischen salzsaurer Lösungen von der Base und von Platinchlorid. Das Salz wird durch Wasser sofort zersetzt; es zerfällt, ohne zu schmelzen, bei 160—170° und scheint unter Austritt von Chlorwasserstoff ein neues Platinsalz der bromirten Base zu geben.

Das Chlorplatinat enthält 1½ Mol. Krystallwasser, welche es bei 130—140° verliert:

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_2BrN_2C_6H_5)_2H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	3.22	3.05 pCt.
Pt im trocknen Salz	23.04	22.73 »

1-Phenyl-3.5-dimethyl-4-brompyrazol.

20 g 1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol, in 20 g Eisessig gelöst, werden allmählich unter Umrühren und ohne die geringe, durch die Reaction verursachte Erwärmung zu vermeiden, mit 18.6 g Brom in 20 g Essigsäure versetzt. Darnach bleibt das Ganze 15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird alsdann mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich ein rothgelbes Oel ab, welches nicht krystallisirt und mit Aether ausgezogen wird. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Sodalösung wiederholt gewaschen, bis die Waschwässer deutlich alkalisch reagiren, dann wäscht man dreimal mit destillirtem Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt schliesslich den Aether ab. Der hellgelbe, ölige Rückstand wiegt 28.5 g, während die Theorie 29.1 g verlangt, so dass also nahezu die theoretische Ausbeute erreicht ist.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_3Br(CH_3)_2N_2C_6H_5$
Br	32.00	31.86 pCt.

Das 1-Phenyl-3.5-dimethyl-4-brompyrazol ist eine hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch, ist unter Luftdruck nicht ohne Zersetzung destillirbar, löst sich in Alkohol, nicht in Wasser und ist schwerer als letzteres. Bei -15^0 wird es dickflüssig ohne Anzeichen einer Krystallisation.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung giebt die Base 1-Phenyl-4-brompyrazol-3.4-dicarbonsäure. Die Oxydation verläuft langsam und der grösste Theil des Brompyrazols bleibt unangegriffen. Als man nämlich 26 g des Brompyrazols auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge Chamäleon (66 g) in 500 ccm Wasser und 25 ccm 50 procentiger Kalilauge 24 Stunden lang bis zur Entfärbung erwärmt hatte, gingen bei der Destillation mit Dampf 14 g des Brompyrazols über und waren nur 4 g der bromirten Säure entstanden.

Letztere zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die Eigenschaften der durch Bromirung der 1-Phenylpyrazol-3.5-dicarbonsäure erhaltenen Säure; sie schmilzt nämlich unter Zerfall und Gasentwickelung bei 244^0 und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_3Br(CO_2H)_2N_2C_6H_5$
Br	25.59	25.72 pCt.
N	9.13	9.00 »

Ihr Bleisalz ist eine weisse Fällung und löst sich nicht in heissem Wasser. Im Oelbade bei 240—250^0 liefert sie 1-Phenyl-4-brompyrazol vom Schmp. 81^0.

Aus vorstehenden Versuchen geht demnach deutlich hervor, dass Bromphenylpyrazol aus Brom und 1-Phenylpyrazol identisch ist mit dem 1-Phenyl-4-brompyrazol; in der That schmelzen beide bei 81^0, krystallisiren beide in glänzenden, weissen Nadeln und liefern beide das gleiche, durch Wasser zersetzbare Chloroplatinat mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Es verdient bemerkt zu werden, dass also Brom bei der Einwirkung auf 1-Phenylpyrazol in Metastellung zum Stickstoff tritt, d. h. in dieselbe Stellung, die es beim directen Bromiren des Pyridins nach der Methode von Hofmann und von F. Blau[1]) einnimmt.

Chemisches Laboratorium der Universität Messina, im April 1890.

---

[1]) Diese Berichte XII, 988; XVIII, 721, und Ref. 633. Monatsh. für Chemie 10, 372; diese Berichte XX, Ref. 1349.

217. Ludwig Landsberg: Ueber den Ersatz der Amidogruppe durch die Sulfonsäuregruppe.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Die in dem mir soeben zugekommenen letzten Heft der Berichte enthaltene Abhandlung des Hrn. Gattermann: »Untersuchungen über Diazoverbindungen« veranlasst mich, kurz über Versuche zu berichten, welche den Zweck hatten, die Amidogruppe in aromatischen Verbindungen durch die SO_3H-Gruppe zu ersetzen. Diese Versuche wurden bereits vor ungefähr drei Jahren unternommen; sie mussten dann abgebrochen werden, und bin ich zu einer Fortführung derselben bis jetzt nicht wieder gekommen.

Die Darstellung von Benzolsulfonsäure aus Anilin gelang auf folgende Weise: Frisch gefälltes Cuprohydroxyd wurde mit viel wässriger schwefliger Säure erwärmt und in die warme Flüssigkeit unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von Diazobenzolsulfat allmälig einfliessen gelassen. Nach Beendigung der heftigen Gasentwickelung wurde die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen concentrirt, mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaction versetzt, filtrirt und zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen und der Alkohol verdunstet. Die extrahirte Substanz wurde behufs Identificirung mit benzolsulfonsaurem Natrium mit Hülfe von Phosphorpentachlorid in das Chlorid und dieses ölige Product durch Behandlung mit Ammoniak in das Amid übergeführt. Letzteres zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 148—149° und erwies sich als vollkommen identisch mit Benzolsulfamid.

Es war also bei obiger Reaction Benzolsulfonsäure entstanden. Die Ausbeute war eine schlechte; sie betrug nur etwa $^1/_5$ des angewandten Anilins.

Wurden zur Zersetzung der Diazoverbindung Doppelsalze des schwefligsauren Kupferoxyduls (z. B. mit schwefligsaurem Ammon) verwandt, so ging die Reaction ebenfalls in obigem Sinne vor sich.

Nürnberg, den 16. Mai 1890.

218. Walther Hempel: Verbrennungen unter hohem Druck.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Es ist bekannt, dass bei der Verbrennung von Schwefel neben schwefliger Säure nicht unerhebliche Quantitäten von Schwefelsäureanhydrid gebildet werden und dass bei der Verbrennung von Wasserstoff, Leuchtgas oder Kohle mit Leichtigkeit nachgewiesen werden kann, dass Spuren von salpetriger Säure entstehen. Der Verfasser hat untersucht, welchen Einfluss die Erhöhung des Druckes auf diese Erscheinungen hat.

Die Verbrennungen des Schwefels wurden in trockenem Sauerstoff in eisernen Gefässen ausgeführt, die Verbrennungen des Stickstoffs in einem aus einem Stück Gussstahl ausgebohrten im Innern vollständig mit Platinfutter versehenen Autoclaven von 28 ccm Inhalt vorgenommen. Die Entzündung geschah, indem ein 0.15 — 0.2 mm starker Platindraht mittelst eines elektrischen Stromes momentan bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt wurde. Zu diesem Zwecke waren zwei starke Platindrähte isolirt durch das Kopfstück des Autoclaven geführt, welche gleichzeitig auch als Träger der Schwefel- und Kohlenstücken functionirten.

Zur Compression von Luft diente eine starke Druckpumpe. Sauerstoff und Knallgas wurden durch den Druck, der sich bei der Entwicklung dieser Gase im geschlossenen Raume bildet, verdichtet.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen eines Gemisches von gleichen Theilen chlorsauren Kalis und Braunstein in einer aus einem Stück dickwandiger Eisenröhre gebogenen Retorte entwickelt. Das Knallgas wurde mittelst des elektrischen Stromes durch Zerlegung von mit Schwefelsäure versetztem Wasser in einem kleinen eisernen Digestor erzeugt. Als Kathode diente dabei der Digestor selbst, als Anode ein Platinblech, welches an einen isolirt durchgeführten Platindraht angeschweisst war.

Die Apparate wurden bei den Versuchen hinter einer Schanze aufgestellt, welche aus mit Sand angefüllten Kisten hergestellt war. Bei Anwendung sehr hoher Drucke wurden die Beobachtungen mittelst Spiegel vorgenommen, so dass alle Hantirungen ausgeführt werden konnten, ohne dass der Experimentator sich selbst irgend welcher Gefahr aussetzte.

Diese Art der Versuchsanordnung bietet den grossen Vortheil, dass man nicht riskirt, dass während des Comprimirens Verbrennung eintritt, was hingegen beim Arbeiten mit einer Pumpe schon bei verhältnissmässig geringen Drucken erfolgt. So entzündet sich beim Verdichten von Sauerstoff die Lederliederung des Kolbens bei etwa 40 Atmosphären. Es ist selbstverständlich, dass selbst unter An-

wendung von Asbestdichtungen, die Wroblewski bei seinen Arbeiten über die Verdichtung der Gase gebraucht hat, die Entzündung von Knallgas nicht vermieden werden kann, da beim Zusammendrücken von Gasen so viel Wärme frei wird, dass man bei einem Druck von mehreren hundert Atmosphären die Entzündungstemperatur erreicht.

Zur Abdichtung der Verbindungsstellen dienten Bleischeiben, welche selbst einem Druck von mehreren Tausend Atmosphären zu widerstehen vermögen.

Die Druckmessungen wurden an Manometern, welche Schaeffer & Budenberg geliefert hatten, vorgenommen.

Für die niederen Drucke diente ein Instrument, welches Ablesungen bis zu hundert, für die hohen Drucke ein solches, welches bis tausend Atmosphären zu beobachten gestattete.

Es sind zunächst die nachfolgenden Resultate gewonnen worden:

I. Verbrennung des Schwefels.

Durch wiederholtes Eintauchen eines ganz dünnen Platindrahtes in geschmolzenen Schwefel ward ein kleines Kügelchen des letzteren erzeugt. Die Entzündung geschah durch Schmelzen dieses Drahtes auf einer Unterlage von Asbestpappe.

Nach der Verbrennung wurde das Ventil des Autoclaven vorsichtig geöffnet und die gebildete schweflige Säure in einem passenden Absorptionsapparat in einer Jodlösung aufgefangen. Zum Zweck möglichst vollständiger Trennung der schwefligen Säure von dem gleichzeitig gebildeten Schwefelsäureanhydrid ward der Autoclav schliesslich in heisses Wasser gestellt. Die gebildete schweflige Säure wurde entweder titrirt oder die rückständige Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt. Eine genaue Uebereinstimmung der Resultate konnte nicht erreicht werden.

1. Versuch.

0.5375 g Schwefel wurden bei gewöhnlichem Druck in einer Glasflasche von 2180 ccm Inhalt verbrannt. Vor dem Versuch wurde die Flasche mit Sauerstoff gefüllt. Der Schwefel wurde, an zwei Platindrähten hängend, welche in einen Stopfen gasdicht eingesetzt waren, bis in die Mitte derselben eingeführt. Es gelangte so natürlich eine gewisse Quantität von Luft in den Sauerstoff. Die gebildete schweflige Säure wurde durch Titration bestimmt, die Schwefelsäure ist aus der Differenz der so gefundenen Zahl mit der theoretisch zu erwartenden Menge berechnet.

Das rückständige Gasgemisch enthielt nach der Absorption der schwefligen Säure 15.4 pCt. Sauerstoff und 84.6 pCt. Stickstoff.

Es war gebildet 98 pCt. schweflige Säure,
2 » Schwefelsäure.

2. Versuch.

0.238 g Schwefel wurden in einem kleinen Digestor bei einem Anfangsdrucke von 31 Atmosphären in einem Ueberschusse von Sauerstoff verbrannt.

Nach der völligen Entfernung der schwefligen Säure, herbeigeführt durch Einstellen des Digestors in heisses Wasser, wurde das rückständige Schwefelsäureanhydrid gewichtsanalytisch bestimmt, die schweflige Säure ist berechnet.

Es war übergeführt 66.8 pCt. des Schwefels in schweflige Säure,
32.2 » in Schwefelsäureanhydrid.

3. Versuch.

0.268 g Schwefel wurde in einem eisernen Digestor bei einem Anfangsdruck von 41.5 Atmosphären in einem Ueberschuss von Sauerstoff verbrannt. Die gebildete schweflige Säure wurde durch Titration bestimmt, die Schwefelsäure ist berechnet.

Es war übergeführt 34.7 pCt. des Schwefels in schweflige Säure,
65.3 » in Schwefelsäureanhydrid.

4. Versuch.

0.336 g Schwefel wurde bei 72.5 Atmosphären Anfangsdruck verbrannt. Die schweflige Säure wurde titrirt, die Schwefelsäure berechnet.

Es wurden gefunden 54.5 pCt. des Schwefels als schweflige Säure,
45.5 » als Schwefelsäureanhydrid.

5. Versuch.

0.323 g Schwefel bei einem Druck von 75.5 Atmosphären verbrannt. Die Schwefelsäure wurde gewichtsanalytisch bestimmt, die schweflige Säure berechnet. Es war offenbar eine ganz erhebliche Quantität von Schwefelsäureanhydrid beim Austreiben der schwefligen Säure verdampft.

Es wurden gefunden 59.84 pCt. des Schwefels als schweflige Säure,
26.4 » als Schwefelsäureanhydrid.

Die Versuche lehren, dass es möglich ist, unter einem Drucke von 40—50 Atmosphären ungefähr die Hälfte des Schwefels direct zu Schwefelsäureanhydrid zu verbrennen.

Beim Oeffnen des Digestors rauchte dessen Inhalt genau so, wie es der Fall ist beim Oeffnen einer Flasche, welche Schwefelsäureanhydrid enthält, beim Eingiessen von Wasser in den Digestor erfolgte starkes Zischen.

II. Verbrennung des Stickstoffs vermittelst elektrolytischen Knallgases.

Wechselnde Mengen von Luft, Sauerstoff und Knallgas wurden in einen Autoclaven gepresst, in welchem sich einige Cubikcentimeter einer concentrirten Lösung von Aetzkali befanden, und dann zur Verbrennung gebracht. Die gebildete Salpetersäure wurde nach der Schulze'schen Methode mittelst Eisenchlorür reducirt und als Stickoxydgas bestimmt.

6. Versuch.

In den Autoclaven wurde Luft eingepresst bis zu einem Druck von 2½ Atm., hierauf Sauerstoff bis zu einem Druck von 12.8 Atmosphären und schliesslich Knallgas bis zu 38½ Atmosphären. Das Gasgemisch elektrisch gezündet, ergab nach der Explosion nach der Schulze'schen Methode 2.8 ccm Stickoxydgas.

7. Versuch.

Der Autoclav wurde unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt, Sauerstoff eingepresst bis zu einem Druck von 18.3 Atmosphären, Knallgas bis zu 43½ Atmosphäre.

Nach der Explosion wurden gefunden 4.8 ccm Stickoxydgas.

8. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 27 Atmosphären, Knallgas eingepresst bis zu 57 Atmosphären.

Nach der Explosion wurden 6.4 ccm Stickoxydgas gefunden.

9. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 54 Atmosphären, Knallgas eingepresst bis zu 114 Atmosphären.

Nach der Explosion wurden 8 ccm Stickoxydgas gefunden.

10. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 55 Atmosphären, Knallgas eingepresst bis zu 173 Atmosphären.

Nach der Explosion wurden 9 ccm Stickoxydgas gefunden.

11. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 55 Atmosphären, Knallgas eingepresst bis zu 211½ Atmosphären.

Nach der Explosion wurden 10 ccm Stickoxydgas gefunden.

III. Verbrennung des Stickstoffs unter gleichzeitiger Verbrennung von Kohle.

Zur Absorption der gebildeten Salpetersäure diente, wie bei den früheren Versuchen, etwas Kalilauge, welche vorher in den Autoclaven gebracht wurde.

Die Verhältnisse wurden stets so gewählt, dass ein grosser Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden war. Zur Verbrennung diente eine Braunkohle, welche 2.8 pCt. Stickstoff enthielt.

12. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 10½ Atmosphären.

0.622 g Braunkohle verbrannt.

3 ccm Stickoxydgas gefunden.

13. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 33.8 Atmosphären.

0.576 g Braunkohle verbrannt.
Gasrest enthielt 40.3 pCt. Sauerstoff.
3 ccm Stickoxydgas gefunden.

14. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 60 Atmosphären.

0.599 g Braunkohle verbrannt.
Gasrest enthielt 65.2 pCt. Sauerstoff.
8.5 ccm Stickoxydgas gefunden.

15. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 73 Atmosphären.

0.793 g Braunkohle verbrannt.
9 ccm Stickoxydgas gefunden.

16. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 81 Atmosphären.

0.616 g Braunkohle verbrannt.
7.6 ccm Stickoxydgas gefunden.

17. Versuch.

Der Autoclav mit Luft gefüllt bis zu einem Druck von 24 Atmosphären. Sauerstoff eingepresst bis zu 92 Atmosphären.

0.622 g Braunkohle verbrannt.
14 ccm Stickoxydgas gefunden.

18. Versuch.

Der Autoclav mit Luft gefüllt bis zu einem Druck von 13 Atmosphären. Sauerstoff eingepresst bis zu 92 Atmosphären.

0.595 g Braunkohle verbrannt.
Gasrest enthielt 51 pCt. Sauerstoff.
20.5 ccm Stickoxydgas gefunden.

19. Versuch.

Der Autoclav mit Luft gefüllt bis zu einem Druck von 92 Atmosphären. Sauerstoff eingepresst bis zu 217.5 Atmosphären.

0.711 g Braunkohle verbrannt.
5 ccm Stickoxydgas gefunden.

20. Versuch.

Der Autoclav unter gewöhnlichem Druck mit Luft gefüllt. Sauerstoff eingepresst bis zu 242 Atmosphären.

0.683 g Braunkohle verbrannt.
8 ccm Stickoxydgas gefunden.

21. Versuch.

Der Autoclav mit Luft gefüllt bis zu einem Druck von 12.5 Atmosphären. Sauerstoff eingepresst bis zu 88 Atmosphären.

0.632 g Kohle eines Gemisches von 25 pCt. der früher angewendeten Braunkohle und 75 pCt. chemisch reiner Zuckerkohle.

Gasrest enthielt 31.6 pCt. Sauerstoff.

25 ccm Stickoxydgas gefunden.

Die Versuche lehren, dass unter Anwendung starker Drucke es möglich ist, ganz erhebliche Quantitäten von Stickstoff direct mit Sauerstoff zu verbrennen.

Während bei den Versuchen 12—20 die Frage offen geblieben ist, ob vielleicht der Stickstoff der Braunkohle vorwiegend verbrannt war, ist durch Versuch 21 über jeden Zweifel gestellt, dass die directe Verbrennung erfolgte, da die angewendete Zuckerkohle keinen Stickstoff enthielt.

Die Versuche lehren jedoch gleichzeitig, dass das Massenverhältniss der Gase zu einander und zu der angewendeten Menge an Kohle von grossem Einfluss ist auf die Quantitäten von Salpetersäure, welche gebildet werden.

---

219. J. W. Brühl: Verbesserung an meinem Apparat zum Reagiren in der Kälte und unter Luftabschluss.

(Eingegangen am 17. Mai.)

An dem vor einiger Zeit in diesen Berichten [1]) von mir beschriebenen und jetzt schon von mehreren Fachgenossen benutzten Apparate habe ich neuerdings einige kleine Abänderungen angebracht, welche seine Handhabung erleichtern und seine Anwendbarkeit erweitern. Die Verbesserungen beziehen sich auf den Recipienten, in welchem die Reactionen stattfinden.

Zunächst ist die Kautschukdichtung zwischen dem Recipienten und der ihn bedeckenden Kappe beseitigt und durch ein Schliffstück, in der Figur bei *a a*, ersetzt worden. Einfettung der Schliffstelle ist nothwendig, damit bei der Evacuirung des Apparats die Kappe nicht allzu fest angedrückt werde.

An Stelle des Platinconus bei *b* wende ich jetzt eine gläserne oder steinerne Vollkugel (Murmel der Spielwaarenhandlungen) an. Dieselbe schliesst den Recipienten nach unten flüssigkeitsdicht ab, falls

---

[1]) Diese Berichte XXII, 236.

die Röhre bei o genügend verengt ist. Die Vollkugel ermöglicht es, nach beendeter Operation und nachdem die Mutterlauge abgesaugt ist den Krystallkuchen im Recipienten mittelst eines Pistills sehr kräftig zusammenzudrücken und auszustampfen.

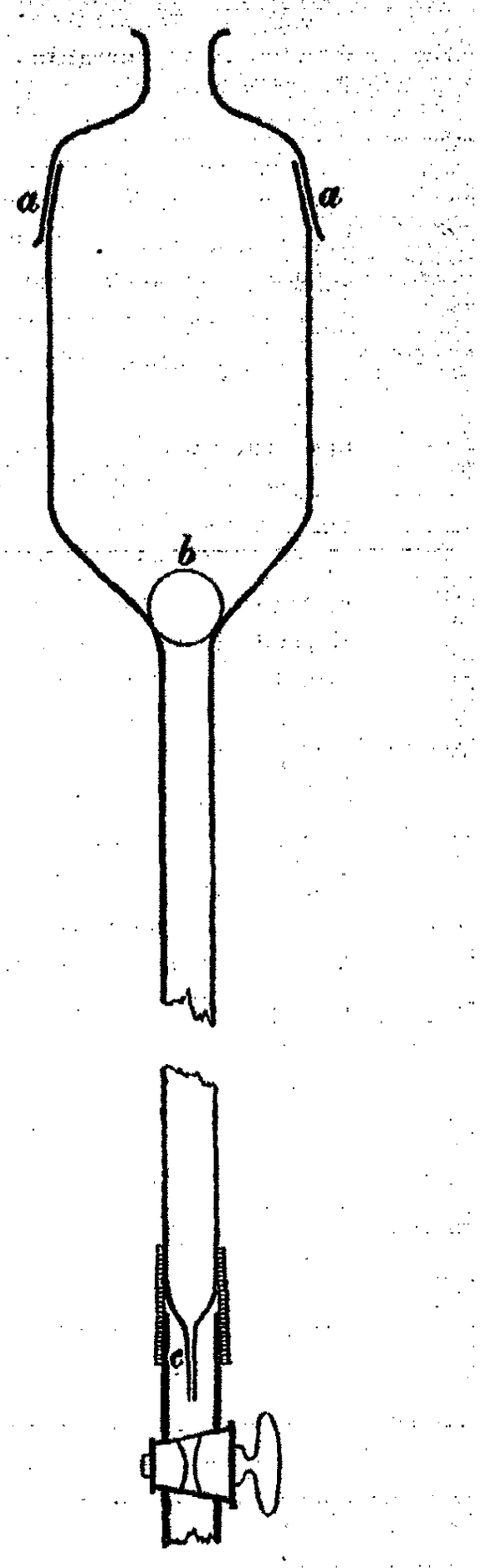
Beiläufig sei bemerkt, dass solche Murmeln sich auch bei Filtration mittelst gewöhnlicher Trichter, ohne oder mit Saugpumpe, ganz vorzüglich bewährt haben und in meinem Laboratorium, selbst bei ziemlich fein krystallinischen Körpern, anstatt der Filtrirplatten, ohne jede Papier- oder Leinwandeinlage benutzt werden. Die Filtration erfolgt sehr rasch schon bei Anwendung etwa kirschengrosser Kugeln und kann beliebig beschleunigt werden durch Benutzung mehr oder minder umfangreicher Kugeln, von welchen ich solche bis zur Grösse eines mässigen Apfels anwende. Abgesehen von der bequemen Ablösbarkeit des Filterrückstandes vom Glase ist auch hier die Möglichkeit geboten, die Mutterlauge durch Ausstampfen auf dem Trichter grösstentheils zu entfernen.

Der Behälter für die Kältemischung, in welchen der obige Recipient eventuell eingesetzt wird, ist mit Flanell umwickelt und mit einer Filzplatte bedeckt. Eine Eiskochsalzmischung zum Beispiel conservirt sich in einem derart umhüllten Glasbehälter leicht 6—8 Stunden.

Der Apparat eignet sich zum Diazotiren, zur Darstellung von Leukoverbindungen und zur Bildung und Abscheidung irgend welcher krystallinischen Substanzen, in der Kälte sowohl, als auch bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur und innerhalb verschiedener Gasatmosphären.

Er wird in drei Grössen von ca. 100, 300 und 1000 ccm Inhalt von C. Gerhardt in Bonn in sauberer Ausführung geliefert.

Heidelberg, im Mai 1890.



220. J. W. Brühl: Ueber die Concentration der Sonnenstrahlen für chemische Reactionen.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Da viele chemische Vorgänge durch Sonnenlicht hervorgerufen oder beschleunigt werden, so lag der Gedanke nahe, diese Wirkung durch Zusammendrängung eines grösseren Strahlenbündels zu verstärken. Versuche, die ich in dieser Richtung schon vor längerer Zeit angestellt habe, ergaben, wie zu erwarten war, sehr günstige Resultate.

Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Zinkäthyl wollte es mir ein Mal nicht gelingen (wie dies ja schon mehrfach beobachtet wurde) den Process einzuleiten. Es wurde daher die Retorte, welche mit Zinkspähnen und einigen hundert Gramm Jodäthyl beschickt war, in den Focus eines durch Sonnenlicht bestrahlten Hohlspiegels von ca. 30 cm Durchmesser gebracht. In kurzer Zeit begann die Reaction und wurde bald so stürmisch, dass Kühlung erforderlich war. Im Verlauf einer Viertelstunde etwa war die ganze Menge des Jodäthyls verzehrt und bei der unmittelbar darauf vorgenommenen Destillation im Oelbade wurde in sehr guter Ausbeute Zinkäthyl erhalten.

Es wird sich diese Spiegelbestrahlung vermuthlich auch bei anderen Gelegenheiten bewähren, namentlich wohl bei Einwirkung von Halogenverbindungen, welche ja im Sonnenlicht besonders zur Disgregation neigen. In manchen Fällen wird man vielleicht anstatt eines metallenen Hohlspiegels auch eine grosse Linse mit Vortheil anwenden können. Wegen der beträchtlichen Athermansie des Glases dürften indessen Linsen wohl minder kräftig wirken.

Heidelberg, im Mai 1890.

---

221. O. Nordenskjöld: Ueber die Cyanadditionsproducte einiger Amidoxime.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Mit einer Untersuchung über einige organische Cyanverbindungen beschäftigt, habe ich auch die Einwirkung des Cyans auf die von Tiemann entdeckten interessanten Amidoxime untersucht und dafür zuerst Benzenylamidoxim und β-Naphtenylamidoxim gewählt.

Dicyanbenzenylamidoxim, $C_6H_5C(NOH)NH.CNH.CN$. Leitet man Cyangas in eine Lösung von Benzenylamidoxim in Alkohol

oder besser in eine Mischung von Benzol und Alkohol ein, so erhält man schon während der Einleitung einen schönen, krystallinischen Niederschlag. Die Verbindung besteht aus breiten, platten Nadeln, die bei 116° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist schwer löslich in Benzol und kann aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt werden, wird aber beim Kochen mit Wasser oder Alkohol langsam unter Cyanentwicklung zersetzt. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_8N_4O$		Gefunden
C	57.44	56.85 pCt.
H	4.26	4.38 »
N	29.79	30.34 »
O	8.51	— »

Es hat sich also an ein Molekül Amidoxim ein Molekül Cyan addirt. Die Verbindung löst sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und man erhält als Hauptproduct chlorwasserstoffsaures Benzenylamidoxim; es hat sich also Cyan abgespalten. In Natronlauge ist sie mit deutlichem Cyangeruch beim Erwärmen löslich und man erhält beim Verdampfen Benzenylamidoxim, wahrscheinlich aus seinem zuerst entstandenen Natriumsalze gebildet [1]).

Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Amidoximcyanid.

Das Cyanid löst sich bei sehr gelindem Erwärmen leicht in Essigsäureanhydrid und man erhält nach Zusatz von Wasser eine krystallinische Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Die Krystalle schmelzen bei 96°; es hat sich also auch hier Cyan abgespalten und man hat Acetylbenzenylamidoxim [2]) erhalten, wie man auch aus der Analyse findet:

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	60.67	60.27 pCt.
H	5.61	5.60 »
N	15.73	15.85 »
O	17.99	— »

Auch mit Brom und mit Stickstofftrioxyd habe ich Reactionsproducte erhalten, die ich noch nicht näher untersucht habe.

Dicyan-β-naphtenylamidoxim, $\beta C_{10}H_7C(NOH)NHCNHCN$. Auch beim Einleiten von Cyangas in die Alkohollösung des β-Naphtenylamidoxims erhält man einen schönen, krystallinischen Niederschlag, welcher der Benzenylverbindung ähnelt, aber etwas löslicher in Benzol ist und bei 118—119° schmilzt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1055.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1082.

Analyse:

	Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O$	Gefunden
C	65.55	65.75 pCt.
H	4.20	4.46 »
N	23.53	24.15 »
O	6.72	— »

Das Product mit Essigsäureanhydrid schmolz, nicht umkrystallisirt, bei 150° (Acetyl-β-naphtenylamidoxim, Schmp. 154°).

Die obigen Constitutionsformeln kann man nach der leichten Abspaltbarkeit des Cyans als bewiesen annehmen.

Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1890.

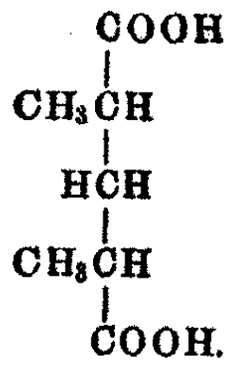
---

222. C. A. Bischoff: Ueber Trimethylbernsteinsäure und Dimethylglutarsäure.

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

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die kürzlich in Aussicht gestellte Vergleichung der trisubstituirten Bernsteinsäuren mit den entsprechenden disubstituirten Glutarsäuren liess sich am leichtesten bei der Trimethylbernsteinsäure bewerkstelligen. Dieselbe konnte nach meinen Ausführungen identisch sein mit der folgenden Glutarsäure



Die symmetrische Dimethylglutarsäure ist schon von Zelinsky[1]) und Dressel[2]) dargestellt worden. Ersterer hatte zwei geometrisch isomere Säuren gewonnen, von denen die eine einen Schmelzpunkt (102—104°) hatte, welcher demjenigen der Trimethylbernsteinsäure (104—105 bezw. 105—106°)[3]) sehr nahe kam. Dressel, welcher

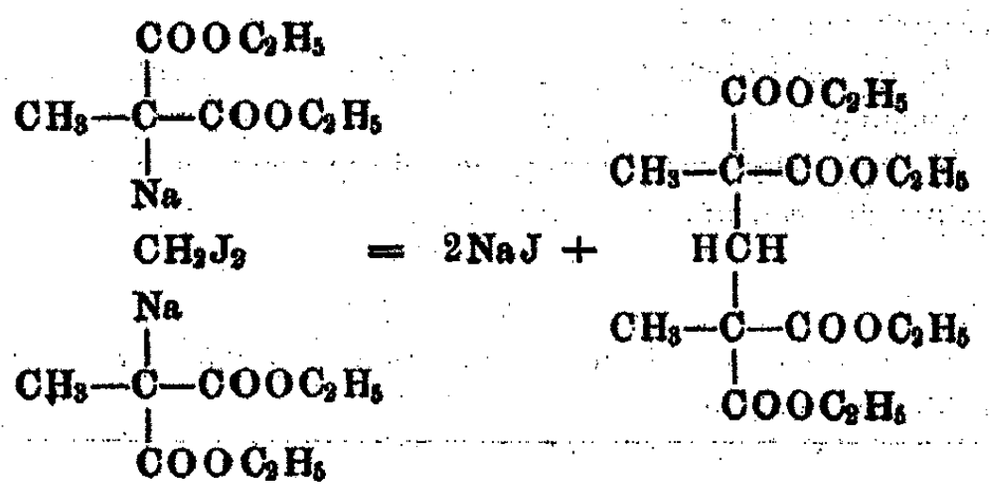
[1]) Diese Berichte XXII, 2825.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 256, 184.

[3]) Vergl. C. A. Bischoff und N. Mintz, diese Berichte XXIII, 649; K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 102.

auf die Trennung des Säuregemisches verzichtet hat, giebt an, dass die Säure bei ungefähr 90° schmilzt. Letztere war gewonnen worden durch Methylirung des Dicarbonylglutarsäureesters.

Um ein Vergleichsobject zu erhalten, versuchte ich die Säure auf einem dritten Wege darzustellen, indem ich die folgender Gleichung entsprechende Reaction ausführte:



Durch Verseifung dieses im Vacuum destillirten Esters, welcher die von Guthzeit und Dressel angegebenen Eigenschaften zeigte, wurde eine krystallinische Säure gewonnen, die beim Erhitzen Kohlensäure abgab und dabei in die gewünschte Dimethylglutarsäure überging. Der Schmelzpunkt lag anfangs bei 90°, erhöhte sich jedoch durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure auf 100—101°.

Zur Analyse wurde die Säure zuletzt aus absolutem Aether umkrystallisirt.

	Ber. für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52.50	52.04 pCt.
H	7.50	7.48 »

Der Verlauf der Reaction ist insofern bemerkenswerth, als Guthzeit und Dressel die analoge Ueberführung des Aethylmalonsäureesters in Diäthyldicarboxylglutarsäureester (l. c. p. 192) nicht bewerkstelligen konnten.

Allgemeine Charakteristica zur Unterscheidung von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren kennt man bis jetzt sehr wenig. Ich habe früher[1]) mitgetheilt, dass die beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren, mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, eine analoge Fluoresceïnreaction gaben, wie die Bernsteinsäure selbst. Diese Reaction zeigen alle von mir kürzlich beschriebenen Säuren — ebenso aber geben Fluoresceïnfarbstoffe: die oben genannte Dimethylglutarsäure, die Adipinsäure und die Sebacinsäure, sowie freundlicher brieflicher Mittheilung zufolge die Guthzeit-Dressel'schen Glutarsäuren und die Methylglutarsäure von Wislicenus und Limpach.

[1]) Diese Berichte XX, 2102.

Es ist also auf diesem Wege eine Unterscheidung der beiden Gruppen nicht möglich.

Dagegen liefert die Bestimmung der Leitfähigkeit der Säuren einen wichtigen Anhaltepunkt, welcher auch von den Hrn. V. Meyer und K. Auwers bei ihrer Untersuchung der Tetramethylbernsteinsäure mit Benutzung der früher von mir und P. Walden gegebenen Zahlen hervorgehoben wurde.

In dieser Beziehung zeigen nun die Säuren vollständige Uebereinstimmung:

1. Trimethylbernsteinsäure (aus Methylmalonsäureester und Bromisobuttersäureester):

für $\mu = 351$,
$K = 0.0054$.

2. Symmetrische Dimethylglutarsäure (aus Methylmalonsäureester und Methylenjodid):

für $\mu = 351$,
$K = 0.0054$.

3. Symmetrische Dimethylglutarsäure (Schmelzpunkt 102—103°), welche Hr. Zelinsky nach seiner Methode dargestellt und freundlichst übersandt hatte:

für $\mu = 351$,
$K = 0.0053$.

Die Werthe für K stimmen gut überein, sowohl unter einander als auch mit demjenigen Werth, welchen der brieflichen Mittheilung des Hrn. Zelinsky zufolge Hr. Dr. Bethmann im Ostwald'schen Laboratorium ermittelt hatte:

$\mu \infty = 351$; $K = 0.0055$.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Säuren lassen ebenfalls keine Unterschiede erkennen.

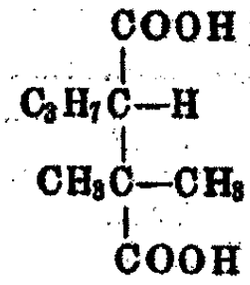
Aus Wasser krystallisiren die drei Säuren in Prismen, welche meist zu halbkugelförmigen, undurchsichtigen Aggregaten an einander gelagert sind. Eine Vergleichung unter dem Mikroskop liess die Krystalle identisch erscheinen. Messungen konnten allerdings bis jetzt nicht ausgeführt werden.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die fernere Vergleichung der Derivate der Säuren mit grosser Wahrscheinlichkeit ihre Identität ergeben wird.

Ich will hier erwähnen, dass Hr. V. Meyer vor Kurzem die Freundlichkeit hatte mir zu sagen, er halte nach dem Verlauf der Einwirkung des Broms die Trimethylbernsteinsäure ebenfalls nicht für eine Bernsteinsäure.

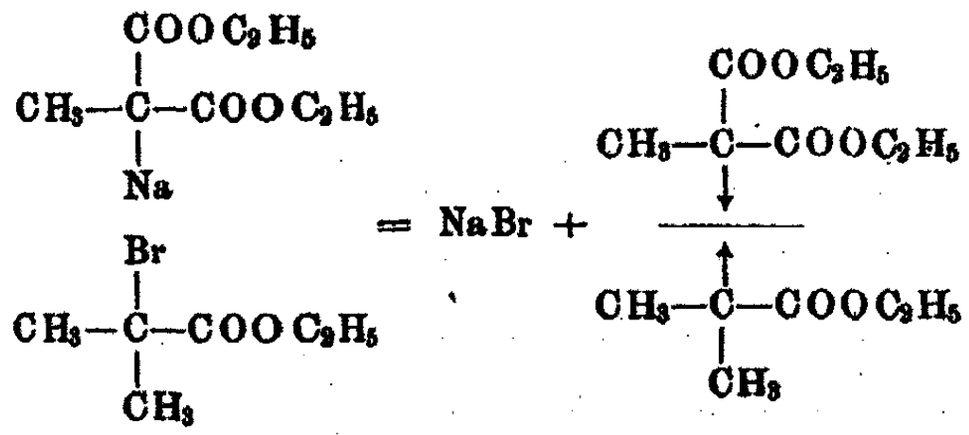
Damit aber gewinnt die Frage der Constitution der übrigen trisubstituirten Bernsteinsäuren ein erneutes Interesse.

Hr. Tigerstedt hat unterdessen in meinem Laboratorium nachgewiesen, dass auch die erwartete Isomerie bei den vorläufig als Propyldimethylbernsteinsäuren zu bezeichnenden Substanzen:

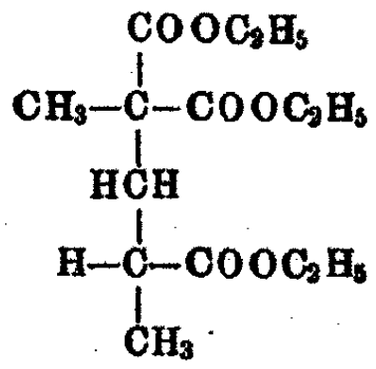


vorhanden ist, dass man aber auf dem analogen Wege nicht zu nennenswerthen Mengen von Isopropyldimethylbernsteinsäuren gelangen kann. Erweisen sich die genannten Säuren, sowie die sogenannten Aethyldimethylbernsteinsäuren als je zwei geometrisch-isomere Glutarsäuren, wie nach der Bestimmung der Leitfähigkeit schon jetzt zu erwarten ist, dann ist es erklärlich, warum die beiden reciprok in einander verwandelt werden konnten, und das von mir aufgestellte Princip der dynamischen Wirkung der Radicale erfährt eine bedeutende Erweiterung. Es äussert sich nämlich der Einfluss der Raumerfüllung der Radicale, wie ich schon am Schluss meiner Mittheilung[1]) kurz andeutete, auch bei der Entstehung der betreffenden Körper und nicht blos bei der zu erwartenden Isomerie.

Wenn wir folgende zwei Verbindungen unter Austritt von Bromnatrium reagiren sehen:



die Vereinigung der organischen Reste aber nicht im Sinne der Pfeile, sondern folgendermaassen stattfindet:



[1]) Diese Berichte XXIII, 630.

so kann man sehr wohl den Grund in den räumlichen Lagerungsverhältnissen suchen. Die letztere Configuration gestattet offenbar den einzelnen Radicalen freiere Schwingungsbahnen und kann deswegen die begünstigte sein.

Dass eine derartige Anschauung einer sehr weit ausgedehnten Anwendung fähig ist, kann ich schon jetzt durch ein interessantes Beispiel experimentell illustriren. Die von mir vor zehn Jahren oft vergeblich versuchte Synthese der Mesaconsäure und Citraconsäure aus Malonsäureester ist mir kürzlich gelungen und gerade hier wurde ich durch eine aus den obigen Darlegungen hervorgegangene Speculation auf den richtigen Weg geführt, wie ich in der allernächsten Zeit ausführlich mittheilen werde.

Wie man nun zu den wahren trisubstituirten Bernsteinsäuren gelangen kann, werde ich auch in nächster Zeit angeben, gleichzeitig aber bei der Mittheilung der indessen von meinen Schülern wesentlich geförderten Synthesen in der Piperazingruppe die Ausdehnung meiner Betrachtungen auf den Stickstoff bringen, weswegen ich die Herren Hantzsch und Werner freundlichst ersuchen möchte, mit der von ihnen beabsichtigten Verwerthung[1]) meiner Erörterungen zu warten, bis das experimentelle Material der Piperazingruppe mitgetheilt ist.

Riga, den 21. Mai 1890.

---

223. Mejer Wildermann: Die Siedetemperaturcurven der Körper sind eine Function ihrer chemischen Natur.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Indem wir im letzten Hefte dieser Berichte (XXIII, 1254) gezeigt haben, dass die Glieder derselben homologen Reihe u. s. w. fast dieselben D haben, während die D_1 der verschiedenen homologen Reihen bedeutend von einander differiren, haben wir somit auch den Weg angegeben, auf welchem die Wirkung verschiedener Atome oder Gruppen von Atomen, oder gewisser Constitution des Moleküls auf den Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper zu ermitteln ist. Es ist klar, dass die verschiedenen Grössen der D_1 durch diejenigen Atome oder Gruppen von Atomen und durch diejenige Constitution des Moleküls bedingt sein müssen, welche dem letzteren die Verschiedenheit seiner chemischen Natur verleihen. Bei derselben Constitution des Moleküls wird diese Verschie-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1253.

denheit der D_1 nur durch diese Verschiedenheit der Elemente oder Gruppen von Elementen bedingt sein. Ich möchte daher vorschlagen, zur einheitlichen Uebersicht der Wirkung der Natur der Elemente auf den Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper die Verbindungen der negativen Elemente mit demselben Alkyl, sowie die flüchtigen metallorganischen Verbindungen auf ihre Siedepunkte bei verschiedenen Drucken zu untersuchen. Es ist zu erwarten, dass sich ebenso gut ein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen dem Verlaufe der Siedetemperaturcurven der Körper und dem periodischen System von Mendelejew und Lothar Meyer erweisen wird, wie das bei vielen anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper der Fall war.

Es scheint mir im Interesse der weiteren Bestätigung des Zusammenhanges zwischen dem Verlaufe der Siedetemperaturcurven der Körper und ihrer chemischen Natur zu sein, noch folgende homologen Reihen anzuführen:

	a bei 12 mm	b bei 760 mm	$\frac{a}{b} = D$	Durchschnittlicher Werth von $D = D_1$	Abweichung der Werthe D und D_1	Der berechnete Siedepunkt von a nach der Formel $a = b \cdot D_1$	
1. Oxalsäureäthyläther	349	459	0.7604		—0.002	349.94	
Malonsäureäthyläther	360	471.2	0.7640	0.7624	+0.0016	359.24	
Bernsteinsäureäthyläther . . .	374.4	490.7	0.7629		—0.0005	374.109	
2. Oxalsäuremethyläther	332.2	436.3	0.7614		—0.0004	332.37	An-schütz
Oxalsäureäthyläther	349	459	0.7603		—0.0015	349.56	
Oxalsäure-n-propyläther . . .	368.8	482	0.7605	0.7618	—0.0013	367.18	
» Isopropyläther . . .	357.4	466	0.7669		+0.0051?	354.99	
» Amyläther	408	538	0.7600		+0.0018	409.84	

Aus diesen Siedepunktsbestimmungen von Anschütz über die Ester der zweibasischen Säuren sowie aus den zahlreichen Siedepunktsbestimmungen von Schumann über die Ester der einbasischen Säuren (Heft 3) folgt, dass das gleichzeitige Eintreten der CH_2-Gruppen in das Alkohol- und Säureradical in den Estern nur kleine Abweichungen der D von der Grösse D_1 hervorruft, was auch vom Standpunkte unseres Gesetzes vollkommen natürlich ist.

	a bei 12 mm	b bei 760 mm	$\frac{a}{b} = D$	D_1	Abweichung der Werthe D von D_1	Der berechnete Werth von a nach der Formel $a = b \cdot D_1$	
3. Dichloressigsäuremethyläther . .	312.4	415	0.7530		—0.0010	312.08	
Dichloressigsäureäthyläther . .	322.6	430	0.7502	0.752	—0.0018	323.36	Anschütz
Dichloressigsäureisobutyläther .	344.0	457	0.7527		+0.0007	343.66	

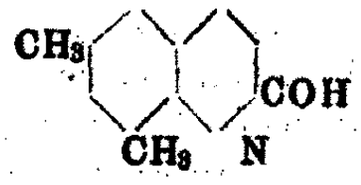
Auch haben nach Anschütz Isovaleriansäure-Aethyläther und Isocapronsäure-Aethyläther für $\frac{T\ 12^{mm}}{T\ 760^{mm}}$: 0.7500 und 0.7490.

Stuttgart, Organisches Laboratorium von Prof. Dr. Hell.

224. G. Panajotow: Ueber *o-p*-Dimethylchinolin-(Py)-*α*-aldehyd.

(Eingegangen am 22. Mai.)

Zur Darstellung des *o-p*-Dimethylchinolin-(Py)-*α*-aldehyds



wurde das salzsaure Salz der *o-p*-Dimethylchinolin-*α*-acrylsäure[1] nach von Miller und Spady[2] mit übermangansaurem Kali oxydirt. 5 g salzsaures Salz wurden in kohlensaurem Natron gelöst, mit 250 g Wasser verdünnt und mit 125 g Benzol überschichtet, und nach Abkühlen auf 0° eine Lösung von 5 g Permanganat, unter beständigem Umschütteln, in kleinen Portionen zugegeben. Nach Beendigung der Oxydation blieb die Mischung 15 Stunden stehen. Die Benzollösung wird nach dem Filtriren durch Leinwand vom Wasser abgehoben und abdestillirt. Es hinterblieb dann ein Oel, das in der Kälte erstarrte und aus Petroleumäther umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute betrug nur 10 pCt. der Theorie.

Der Aldehyd, aus Petroleumäther umkrystallisirt, stellt gelblich gefärbte Blättchen dar, die bei 107° C schmelzen. Er ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Petroleumäther und Wasser löslich. Als basischer Aldehyd löst er sich leicht in Säuren und wird daraus mit Alkalien wieder gefällt.

Die Stickstoffbestimmung gab Zahlen, welche auf die Formel: $C_{12}H_{11}NO$ stimmen.

0.1235 g Substanz gab 8.3 ccm Stickstoff bei 13° C und 747 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO$	Gefunden
N	7.56	7.79 pCt.

Plovdiv (Bulgarien), Staats-Realgymnasium.

---

[1] Diese Berichte XX, 41.

[2] Diese Berichte XVIII, 3404.

225. A. Hantzsch: Ueber das sogenannte Cyanaceton.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Die bemerkenswerthe Umwandlung des aus Chloraceton und Rhodanmetallen erhaltenen Rhodanacetons in das isomere Methyl-Oxythiazol, welche die Veranlassung zur Entdeckung der Thiazole gewesen ist, lenkte meine Aufmerksamkeit bereits vor geraumer Zeit auf das Product der Einwirkung von Chloraceton auf Cyanmetalle. Das »Cyanaceton« wird bereits an mehreren Orten in der chemischen Literatur erwähnt. Nach einer über 20 Jahre alten Notiz von Glutz[1]) entsteht durch die Reaction wässriger Cyankaliumlösung mit Chloraceton eine in Wasser und Alkohol lösliche, krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 166°, welche vom Entdecker als »Cyanaceton«, jedoch von späteren Autoren, beispielsweise von Beilstein wohl wegen ihres hohen Schmelzpunktes, als ein »Polycyanaceton« bezeichnet wird. Derselben ist das von Bender[2]) aus Acetonsulfonsäure und Cyankalium erhaltene Product sehr ähnlich, bezw. vielleicht mit ihr identisch. Ueber beide Cyanacetone fehlen indess genauere Angaben ihrer Eigenschaften, und ihre Constitution im Sinne obiger Bezeichnung ist somit bisher mindestens noch nicht begründet. Schliesslich sprechen, ganz abweichend von den erwähnten Mittheilungen, Matthews & Hodkinson[3]) eine aus denselben Ingredienzien erhaltene Flüssigkeit vom Siedepunkt 120—125° als Cyanaceton an. Die Richtigkeit dieser letzteren Angabe wird wieder von S. W. James[4]) bestritten, indem er gleichzeitig nachweist, dass vermittelst dieses Nitrils der Acetessigsäure die angeblich gelungene Synthese des Acetessigäthers thatsächlich nicht möglich ist.

Auch diese einander z. Th. sehr widersprechenden Angaben mussten es wünschbar machen, die Frage nach der Existenz und den Eigenschaften des Cyanacetons zu beantworten.

Concentrirte wässrige Cyankaliumlösung reagirt mit der gleichmolecularen Menge Chloraceton so heftig, dass in kleinen Mengen gearbeitet und, besonders bei Beginn der Einwirkung, gut gekühlt werden muss. Die in Wasser gegossene Masse wird langsam fest. Dieselbe entsteht reichlicher und erstarrt auch rascher, wenn man verdünnte Cyankaliumlösung anwendet. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und stellt alsdann zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen dar, ist in heissem Wasser und

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [1] 39.
[2]) Diese Berichte IV, 518.
[3]) Diese Berichte XV, 94.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 231, 245.

Aether ziemlich, in Alkohol sehr leicht löslich, reagirt neutral, ist geruch- und geschmacklos, und schmilzt bei 176°. Trotz dieses etwas höheren Schmelzpunktes ist sie sicher identisch mit dem »Cyanaceton« von Glutz. Allein dieser Bezeichnung entsprechen nicht nur nicht die Eigenschaften, sondern auch nicht die Analyse der Substanz. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ist allerdings annähernd der des Cyanacetons, so dass Glutz wahrscheinlich auf Grund der Verbrennung seine Formel aufgestellt hat; allein der Stickstoffgehalt ist um etwa 3 pCt. höher. Die analytischen Daten führen zu der complicirteren Formel: $C_{10}H_{13}N_3O_2$.

	Ber. für $CH_3 . CO . CH_2 . CN$	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$	Gefunden	
C	57.8	57.9	57.7	— pCt.
H	6.0	6.2	6.4	— »
N	16.9	20.2	20.0	20.0 »

Die Substanz ist hiernach durch Condensation dreier Moleküle des ursprünglich gebildeten Cyanacetons unter Abspaltung von Acetyl entstanden:

$$3CH_3 . CO . CH_2 . CN + H_2O = CH_3 . COOH + C_{10}H_{13}N_3O_2.$$

In Uebereinstimmung mit dieser hochmolecularen Formel des Condensationsproductes steht auch sein chemisches Verhalten. Dasselbe lässt sich nicht glatt, weder in Kohlensäure und Aceton, noch in Essigsäure, spalten. Durch Säuren und Alkalien wird es allerdings sehr leicht verändert; so entsteht besonders glatt durch verdünnte Schwefelsäure eine Substanz vom Schmelzpunkt 65°; allein diese Spaltungsproducte sind sicher nicht ganz einfacher Art.

Zur näheren Untersuchung derselben habe ich Hrn. Obrégia veranlasst; an dieser Stelle sollte nur dargethan werden, dass aus wässerigem Cyankalium und Chloraceton nicht Cyanaceton, sondern ein complicirtes Condensationsproduct desselben, entsteht. — Da bei dessen Bildung das Wasser eine wesentliche Rolle spielen muss, so wurde versucht, das wirkliche Cyanaceton unter möglichstem Ausschluss von Wasser zu erhalten. Da Quecksilbercyanid auffallender Weise auf Chloraceton nicht einwirkte, liess man Cyankalium in alkoholischer Lösung reagiren. Hierbei entstand in der That vorwiegend ein dunkles Oel, welches durch Wasser nur ganz langsam und unvollständig fest wurde; bei der Destillation des Filtrates der durch absoluten Aether vollständig ausgefällten Kalisalze wurde allerdings, ähnlich den Angaben von Matthews und Hodgkinson, ein über 120° siedendes Oel erhalten; allein dasselbe entstand nur in sehr geringer Menge, auch bei der Destillation im Vacuum, und liess sich nicht von constantem Siedepunkte erhalten. Die grösste Menge des Reactionsproductes war in hoch siedende, bezw. nicht unzersetzt

flüchtige Substanzen übergegangen. Dass das erwähnte Oel Cyanaceton enthalten könnte, ist zwar nicht absolut unmöglich, indess wenig wahrscheinlich. Das reine Cyanaceton ist sicher noch nie erhalten worden und ist jedenfalls eine höchst veränderliche Substanz, deren Condensationsfähigkeit durch das im gleichen Sinne wirkende, zu seiner Bildung nöthige Cyankalium noch gesteigert wird. — Aehnliches hat zufolge einer vor Kurzem erschienenen Arbeit Hr. A. Held[1]) beobachtet: bei der Ketonspaltung des Cyanacetessigäthers entsteht ebenfalls nicht Cyanaceton, sondern ein bimoleculares Condensationsproduct (Dicyanmesityloxyd). Die vorliegende kurze Mittheilung dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung bezweckt zugleich, Hrn. Obrégia die Vollendung derselben zu sichern.

Zürich, im Mai 1890.

---

226. A. Hantzsch: Neue Bildungsweise von Pyrrolderivaten.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Bei Verfolgung der verschiedenen synthetischen Versuche, welche sich um das Chloraceton gruppiren, wurde gelegentlich die Beobachtung gemacht, dass sich dasselbe auch mit Acetessigäther und Ammoniak zu einer krystallisirenden Substanz vereinigt. Dieselbe entsteht in reichlichster Menge, indess auch so immer nur in einer Ausbeute von höchstens 20 pCt. des Ausgangsmateriales, und neben viel öligen Producten, wenn man gleichmoleculare Mengen von Chloraceton und Acetessigäther langsam mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak versetzt. Hierbei erhält man zunächst eine klare Flüssigkeit, welche sich indess rasch erwärmt und schliesslich unter lebhaftem Sieden ein braunes Oel abscheidet. Dasselbe wird in verdünnte Salzsäure eingetragen, wodurch sich dasselbe zum grösseren Theile löst, zum kleineren zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die letztere wird nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in sehr stark glänzenden, derben Prismen von hellblauer Fluorescenz erhalten, schmilzt alsdann bei 116—117° und ist in organischen Flüssigkeiten ziemlich leicht, dagegen in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslich. Zur Analyse ist sie wiederholt aus Alkohol umzukrystallisiren und schliesslich in ätherischer Verdünnung mit Säure

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 18, 468.

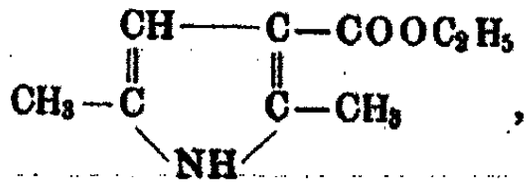
und Alkali zu waschen, da sie, wie die ersten analytischen Zahlen ergaben, von einer hartnäckig anhaftenden stickstoffreicheren Substanz begleitet wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{13}NO_2$.

Ber. für $C_9H_{13}NO_2$		Gefunden	
C	64.6	63.9	— pCt.
H	7.7	7.9	— »
N	8.4	—	8.6 »

Sie entsteht somit nach der Gleichung:

$$C_3H_5ClO + C_6H_{10}O_3 + H_3N = C_9H_{13}NO_2 + 2H_2O + HCl$$

und erwies sich als 2, 5-Dimethylpyrrolcarbonsäureäther,



welcher bereits von Knorr[1]) aus dem ebenfalls synthetisch erhaltenen Dicarbonsäureäther dargestellt worden ist. Dem entsprechend verseifte er sich mit kochendem alkoholischem Kali zu der auch schon von Knorr beschriebenen Dimethylpyrrolcarbonsäure,

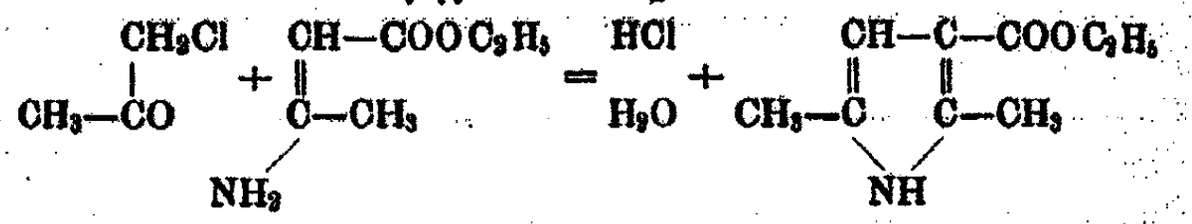
welche durch Salzsäure gefällt und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt alle charakteristischen Eigenschaften derselben zeigte. Der Metallgehalt ihres Silbersalzes betrug 43.6 pCt., gegenüber dem berechneten von 43.9 pCt. Das durch Destillation ihres Kalksalzes mit Kalk gewonnene 2, 5-Dimethylpyrrol, , erwies sich als solches durch seinen beissenden Geruch und seinen bei 164° uncorr. gefundenen Siedepunkt, ist also unzweifelhaft das 2, 5- und nicht das erst bei 171° siedende 2, 4-Dimethylderivat.

Ber. für C_6H_9N		Gefunden
C	75.7	75.1 pCt.
H	9.5	9.6 »

Dass bei dieser Synthese ein Derivat des 2, 5-Dimethylpyrrols gebildet wird, ist insofern etwas auffallend, als man erwarten konnte, dass das Ammoniak zuerst mit dem Chloraceton Amidoaceton bilden und erst dieses mit Acetessigäther condensirt werden würde; hierbei müsste jedoch der Ester des 2, 4-Dimethylpyrrols entstehen. Da dem aber nicht so ist, hat man obige Synthese so zu deuten, dass das Ammoniak zuerst mit Acetessigäther zu Amidocrotonsäureäther zu-

[1]) Diese Berichte XV, 1558.

sammentritt, und dass dieser letztere alsdann mit dem Chloraceton das Derivat des 2.5-Dimethylpyrrols erzeugt:



Die Ausführung der zu diesen beiden Mittheilungen gehörenden Versuche habe ich Hrn. Dr. E. Hagenbach zu verdanken.

Zürich, im Mai 1890.

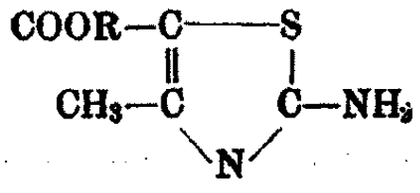
---

227. A. Hantzsch: Ueber die »Diazothiazole« und ihre Umsetzungen.

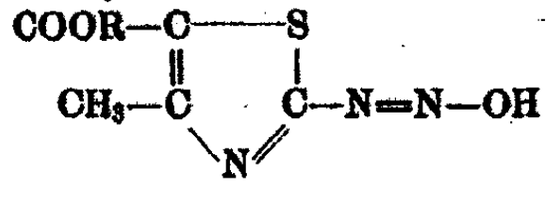
(Eingegangen am 21. Mai.)

Die Amidothiazole lassen sich bekanntlich in Form ihrer Salze in wässriger Lösung durch salpetrige Säure »diazotiren«; d. i. die so erhaltenen Flüssigkeiten geben beim Kochen mit Alkohol nach G. Popp [1]) Thiazole und bei der Condensation mit Phenolen und aromatischen Aminen nach V. Traumann [2]) Azofarbstoffe der Thiazolreihe. Sie verhalten sich also in diesen beiden Punkten ganz analog den Diazobenzolsalzen; allein wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit waren sie bisher noch nicht in fester Form gewonnen und analysirt worden, sind also immer noch hypothetischer Natur geblieben. Ebenso wenig waren die übrigen typischen Reactionen der Diazoverbindungen in der Thiazolreihe untersucht worden.

Hr. Wohmann hat nun gefunden, dass sich unter gewissen Umständen Diazothiazole, zwar nicht in Form von Salzen, wohl aber in Form von Hydraten isoliren lassen. Aus dem methylirten Amidothiazolcarbonsäureäther

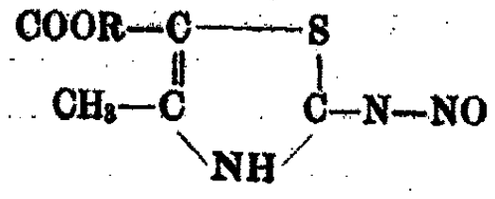


ist das Hydrat des methylirten Diazothiazolcarbonsäureäthers

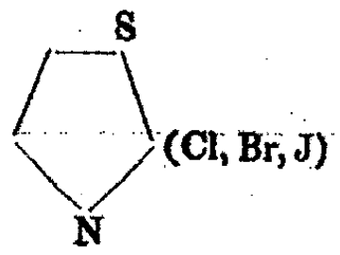


[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 273. [2]) Ann. Chem. Pharm. 249, 39.

in fester Form zu erhalten, welches vielleicht auch in der tautomeren Form als Nitrosoverbindung des entsprechenden Imidothiazolinderivates



aufgefasst werden könnte. Ferner hat Hr. Wohmann dieses Hydrat durch Halogenwasserstoffsäuren verhältnissmässig glatt und direct in die halogenisirten Ester überführen können und Hr. Schatzmann auf analoge Weise aus dem Amidothiazol Chlor- und Bromthiazol gewonnen. Diese Halogenthiazole der Mesoreihe, d. i. von der allgemeinen Form



sind weiterhin sehr leicht zu den Thiazolen zu reduciren und, wenigstens die Carbonsäureäther, glatt durch Alkali in Oxythiazolderivate umzuwandeln.

Diese Entstehungsweise der Mesooxythiazole ist deshalb von einiger Wichtigkeit, weil diese letztere nicht, analog den Phenolen, aus den Diazoverbindungen durch Erwärmen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure hervorgehen. Hierbei entstehen grosse Mengen harzartiger Zersetzungsproducte und nur kleine Mengen des nicht hydroxylirten Thiazols, also z. B. aus methylirtem Diazothiazolcarbonsäureäther Methylthiazolcarbonsäureäther.

Abweichend von den meisten übrigen Diazothiazolen verhält sich nach Hrn. Wohmann speciell die letzt erwähnte Verbindung gegen Alkohol; sie erzeugt unter Abspaltung von salpetriger Säure ein eigenthümliches, farbiges Azimidoderivat, in welchem statt der Gruppe NN—OH die

Gruppe —N———N—, zwei Thiazolringe verbindend, eingetreten ist.

Ueber diese hier nur kurz skizzirten Reactionen werden die genannten Herren in den »Annalen der Chemie« ausführlicher berichten; hier sollte nur hervorgehoben werden, in welcher Hinsicht sich die Diazoverbindungen der Thiazolreihe analog, und in welcher sie sich anders verhalten, wie die der Benzolreihe.

Die in Mesostellung befindliche Amidogruppe des Thiazolringes lässt sich also durch Vermittlung des Diazokörpers in der Regel durch Wasserstoff ersetzen: beim Kochen mit Alkohol; in den meisten Fällen durch Chlor, Brom oder Jod: beim directen Erwärmen mit Halogenwasserstoffsäuren von bestimmter Concentration, ohne dass man hier Sand-

meyer's, bez. Gattermann's neueste interessante Reaction[1]) in Anspruch zu nehmen nöthig hätte; nicht dagegen durch Hydroxyl beim Erwärmen mit Wasser bezw. verdünnter Schwefelsäure. Dafür können die Oxythiazole indirect aus den Amidothiazolen, d. i. aus den Halogenthiazolen durch Alkali erhalten werden, ebenso wie man die Thiazole indirect aus den Amidothiazolen auch durch Reduction der erwähnten Halogenthiazole darstellen kann.

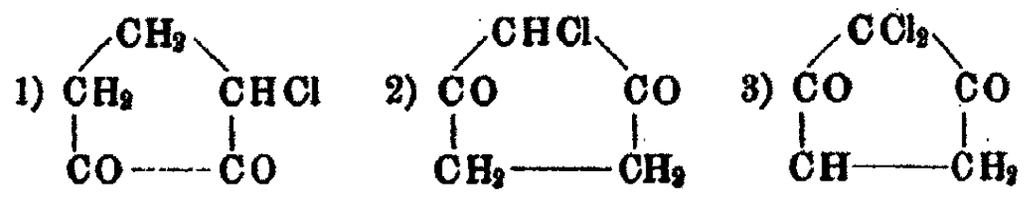
Zürich, im Mai 1890.

---

228. Walter H. Ince: Einwirkung von Aminen auf Diketopentamethylene.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Aus dem Spaltungsproducte des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung, der Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure, lassen sich nach Prof. Hantzsch bekanntlich auf verschiedene Weise drei chlorhaltige Diketone des Pentamethylens erhalten[2]), deren erstes vom 1, 2-Orthodiketon abzuleiten ist, während die beiden anderen Derivate des 1, 3-Diketons sind, welches auch, obgleich nicht so correct, als Paradiketon bezeichnet werden könnte:

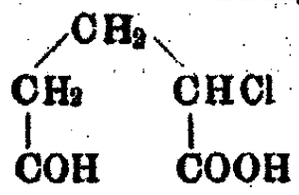


Von denselben ist das Orthodiketon (1) durch eine überraschende Reactionsfähigkeit ausgezeichnet; es liefert beim Erwärmen mit Ammoniak β-Chlorpyridin und mit Schwefelwasserstoff α-Thiophenaldehyd[3])-Processe, die man nur durch die Annahme einer vorherigen Sprengung des Fünfringes zwischen den beiden direct verbundenen Carbonylen erklären kann. Diese Reactionen mussten dazu anregen, auch die Einwirkung primärer und secundärer Amine auf dieses Diketon zu untersuchen, einmal, um dieselbe mit der des Ammoniaks zu vergleichen, und sodann, um aus der Natur der gebildeten Producte eventuell einen Schluss auf die des Diketons selbst ziehen zu können. Denn dass das letztere als solches zu reagiren vermag, ist

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1218.
[2]) Diese Berichte XXII, 1238.
[3]) Diese Berichte XXII, 2827.

zwar durch die Existenz eines Dihydrazons nachgewiesen; allein gerade die oben erwähnten, später aufgefundenen Spaltungen durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff liessen eine analoge Spaltung auch durch Wasser, d. i. eine Wirkung des Diketons im Sinne einer offenen

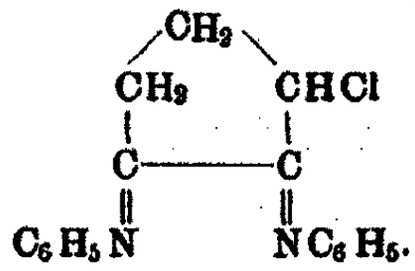
Aldehydsäure  wenigstens als möglich erscheinen.

Aus ähnlichen Gründen sollten auch die beiden 1, 3-Diketone in dieser Richtung untersucht werden.

Das chlorirte 1, 2-Diketopentamethylen vereinigt sich sehr leicht mit primären, namentlich aromatischen Aminen, aber auch mit dem secundären Monomethylanilin. Diese meist gelb gefärbten Condensationsproducte verhalten sich als Basen und bilden meist roth gefärbte Salze von eigenthümlichen Löslichkeitsverhältnissen. Das chlorirte 1, 3-Diketon reagirt weniger leicht, jedoch im wesentlichen analog. Diese Substanzen sind in der Regel aus 1 Molekül des Diketons und 2 Molekülen des Amins unter Austritt von 2 Molekülen Wasser gebildet und können wieder in ihre Componenten gespalten werden, enthalten also einfach an Stelle der zwei Carbonyl-Sauerstoffatome zwei Reste $=NR'$. Damit wird zugleich bewiesen, dass sich die fraglichen Diketone ganz ihrer Formel entsprechend verhalten und nicht als offene Carbonsäuren, deren Formel 1 Molekül Wasser mehr enthalten müsste, reagiren; ferner, dass der Fünfring des 1, 2-Diketopentamethylens durch Amine nicht wie durch Ammoniak, in den stickstoffhaltigen Pyridinring übergeführt, sondern überhaupt nicht gespalten wird.

I. Condensationsproducte des chlorirten 1, 2-Diketopentamethylens.

1. Anilinbase,



Versetzt man eine Lösung von Anilin in überschüssiger verdünnter Essigsäure mit der des Natronsalzes des Diketons, zweckmässig in den der Gleichung

$$C_5H_5ClO_2 + 2C_6H_5NH_2 = 2H_2O + C_5H_5Cl(NC_6H_5)_2$$

entsprechenden Quantitäten, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blutroth, indem sich das lösliche Acetat der obigen Base bildet. Mit allen Mineralsäuren, am leichtesten mit Salz- und Salpetersäure, erhält man ebenso gefärbte Fällungen der entsprechenden, in Wasser so gut

wie unlöslichen Salze. Das Chlorhydrat, $C_5H_5Cl(NC_6H_5)_2, HCl$, direct ausgefällt blutrothe, mikroskopisch kleine Nädelchen bildend, lässt sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren und alsdann in dunkelrothen Blättern erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 142°, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure, dagegen fast unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, Benzol und Chloroform. Selbst beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bleibt es unverändert; durch Alkalien wird, obschon wohl in Folge der Unlöslichkeit des Salzes nur schwierig, die Base frei gemacht. Die vollständige Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab den Gehalt von 1 Molekül Wasser:

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2Cl, HCl + H_2O$	Gefunden						
C	60.4	60.4	60.1	60.3	60.1	—	—	pCt.
H	5.4	5.7	5.8	6.0	6.1	—	—	»
N	8.3	—	—	—	—	8.7	—	»
Cl	21.1	—	—	—	—	—	21.4	»

Die freie Base, $C_{17}H_{15}N_2Cl$ erhält man am besten, wenn man das Chlorhydrat mit Alkohol anfeuchtet, mit Natronlauge übergiesst, Aether hinzusetzt, und bis zum Verschwinden der rothen Farbe durchschüttelt. Der ätherische Extract hinterlässt nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat beim Verdunsten über Schwefelsäure ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver. Die Base ist leicht in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers löslich, bräunt sich gegen 120° und schmilzt unter Zersetzung bei 129°. An der Luft färbt sie sich allmählich roth; mit Salzsäure regenerirt sie das ursprüngliche schwerlösliche Salz, mit Schwefelsäure giebt sie das leichter rothviolette Sulfat. Die zur Analyse verwandte Substanz war aus warmem Alkohol umkrystallisirt.

	Ber. für $C_{17}H_{15}N_2Cl$	Gefunden				
C	72.2	71.6	71.7	—	—	pCt.
H	5.3	5.9	6.3	—	—	»
N	10.0	—	—	10.1	—	»
Cl	12.5	—	—	—	12.1	»

2. Paratoluidin-Base, $C_5H_5Cl(NC_6H_4CH_3)_2$.

Paratoluidin reagirt ganz analog wie Anilin; nur ist hier auch das Acetat der gebildeten Base schwer löslich. Man erhält aus der mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung des Toluidins und des als Natronsalz angewandten Diketons nach einigen Minuten eine grosse Menge haarförmig gekrümmter Krystalle von hellrother Farbe. Dieselben sind leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, ziemlich schwer aber in Essigsäure löslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie unter Zersetzung gegen 160° und sind zufolge der Analyse ein Diacetat, $C_5H_5Cl(NC_7H_7)_2, (C_2H_4O_2)_2$.

Ber. für $C_{23}H_{27}ClN_2O_4$		Gefunden	
C	65.4	65.3	— pCt.
H	6.4	6.9	— »
N	6.6	—	6.7 »

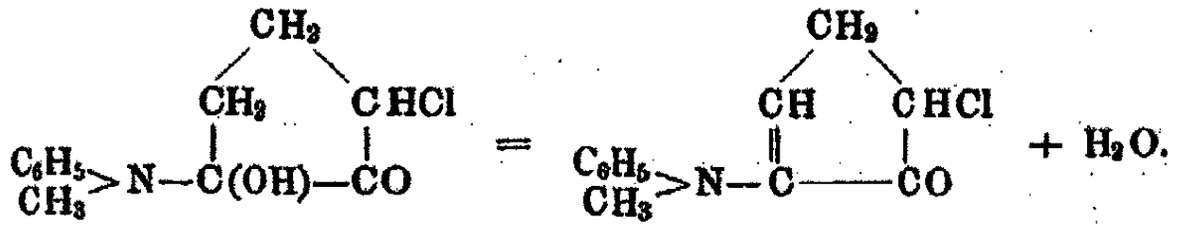
Versetzt man die ursprüngliche essigsaure Lösung mit Salzsäure, so fällt zunächst ein Oel aus. Dasselbe erstarrt langsam, löst sich leicht in Alkohol, und giebt beim freiwilligen Verdampfen dieser Lösung rothviolette Krystalle, welche sich gegen 130° zersetzen und bei der Sublimation salzsaures Paratoluidin liefern. Der Analyse zufolge liegt das Chlorhydrat der Toluidinbase vor, welches im Gegensatze zum Acetat indessen nur 1 Molekül Säure enthält, also der Formel: $C_5H_5Cl(NC_7H_7)_2,HCl$ und damit dem salzsauren Salz der Anilinbase entspricht.

Ber. für $C_{19}H_{20}N_2Cl_2$		Gefunden
C	63.7	63.3 pCt.
H	5.8	6.0 »

Die freie Toluidinbase, wie die des Anilins gewonnen, krystallisirt aus Aether in langen, nur schwach gelblichen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 135°.

3. Methylanilin-Base, $C_{12}H_{13}ClON$.

Dieses Einwirkungsproduct einer secundären Base auf das chlorirte 1, 2-Diketopentamethylen weicht von den bisher besprochenen Derivaten primärer Basen zunächst dadurch ab, dass bei seiner Bildung nur 1 Molekül Monomethylanilin unter Austritt von 1 Molekül Wasser reagirt. Seine Constitution lässt sich nicht anders deuten, als dass zunächst ein Additionsproduct, und aus diesem durch Absonderung von Wasser aus dem Kerne die Base gebildet wird:



Beim Versetzen einer concentrirten neutralen Lösung von salzsaurem Methylanilin mit der Natriumverbindung des Diketons scheidet sich ein fast augenblicklich erstarrendes Oel ab. Die Masse wird abgepresst, aus Alkohol umkrystallisirt und bildet alsdann gelbe Krystalle, welche unzersetzt bei 126—127° schmelzen.

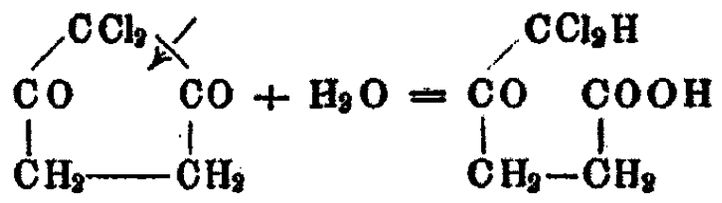
Ber. für $C_{12}H_{12}ClON$		Gefunden				
C	65.0	65.0	65.1	—	—	pCt.
H	5.4	5.8	6.0	—	—	»
Cl	16.1	—	—	15.7	—	»
N	6.3	—	—	—	6.8	»

Die Base liefert leicht lösliche Salze, auch mit Salzsäure; nur das Platindoppelsalz fällt direct aus. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie viel leichter als die Basen aus Anilin und Toluidin in ihre Componenten gespalten.

Auch die primären Amine der Fettreihe reagiren mit dem Orthodiketon, geben indessen bedeutend unbeständigere Producte. Noch am leichtesten entsteht die Methylaminbase; sie fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Methylaminchlorhydrat und Natrium-Diketon in wenig Augenblicken nieder; zuerst ölig, erstarrt aber rasch zu gelbrothen Krystallen. Sie lässt sich zwar aus Alkohol, und auch aus heissem Wasser umkrystallisiren und vom constanten Schmelzpunkt 153° erhalten, lieferte aber bei der Analyse keine auf eine einfache Formel deutenden Zahlen. In Salzsäure löst sie sich in der Kälte unverändert auf, wird aber beim Erwärmen mit Säure oder Alkali leicht in ihre Componenten gespalten. Mit Aethylamin und Dimethylamin konnten wohl definitive Producte nicht erhalten werden. Vollkommen indifferent verhielt sich, wie zu erwarten, das tertiäre Dimethylanilin gegenüber dem Orthodiketon.

II. Condensationsproducte des chlorirten 1, 3-Diketopentamethylens.

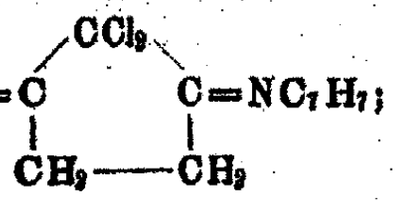
Nach der eingangs gegebenen Zusammenstellung existirt ein Mono- und ein Dichlorderivat des 1, 3-Diketons. Da letzteres leichter zu gewinnen ist, und die eventuelle Spaltung zu einer offenen Säure:



gerade bei diesem noch leichter hätte eintreten sollen, so wurden die betreffenden Versuche nur mit dem Dichlorderivat angestellt. Aus denselben ergab sich, dass, wie beim 1, 2-Diketon, durch die Reaction der Amine der C_5-Ring nicht geöffnet wird. Die basischen Condensationsproducte des 1, 3-Diketons bilden sich etwas schwieriger, besitzen weniger ausgeprägte Eigenschaften, enthalten aber auch an Stelle der beiden Keton-Sauerstoffatome zwei Reste des primären Amins, lassen sich also keinenfalls auf die Formel der offenen Monoketonsäure zurückführen.

1. Die Anilinbase scheidet sich beim Stehen der mit einander vermischten Lösungen von Paratoluidin in überschüssiger, verdünnter Essigsäure und von Diketon in lauem Wasser in Form ihres Acetates ab; der Niederschlag ist mikrokrystallinisch und schmilzt gegen 190° unter Zersetzung, löst sich in verdünnten Säuren und in Aceton, nicht aber in Aether, und wird durch Natronlauge langsam, durch concen-

trirte Salzsäure sofort in Anilin und 1, 3-Diketon gespalten. Da sich das Acetat nur sehr allmählich und in kleiner Menge abscheidet, wurde die freie Anilinbase nicht näher untersucht.

2. Paratoluidinbase,  ;

entsteht, ebenfalls als Acetat, auf dieselbe Weise, krystallisirt aber nach mehrstündigem Stehen der Lösungen nahezu vollständig aus, schmilzt unter Zersetzung gegen 150°, und giebt bei noch stärkerem Erhitzen ein Sublimat von salzsaurem Paratoluidin. Der Analyse zufolge ist es ein Monacetat, $C_{19}H_{18}Cl_2N_2, C_2H_4O_2$:

Ber. für $C_{21}H_{22}Cl_2N_2O_2$		Gefunden
C	62.2	61.6 pCt.
H	5.3	5.6 »

Die freie Base ist ein in Aether fast unlösliches gelbes Pulver, welches mit Essigsäure das ursprüngliche Acetat zurückbildet.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

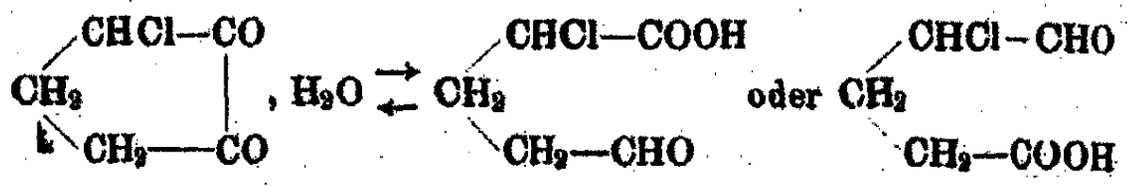
229. A. Hantzsch: Zur Spaltung des Pentamethylenringes.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Durch die vorangehende Untersuchung des Hrn. Dr. Ince ist das Verhalten der Diketopentamethylene gemäss dieser Auffassung von Neuem bestätigt worden; sie verhalten sich eben nicht nur gegen Phenylhydrazin, sondern auch gegen Aminbasen als Diketone. Allein damit ist durchaus nicht gesagt, dass die Spaltung ihres Pentamethylenringes, welche ja wenigstens beim 1, 2-Diketon, bezw. bei dessen Umwandlung zu β-Chlorpyridin und α-Thiophenaldehyd, durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff bereits bei gelindem Erwärmen erfolgt, nicht auch durch Wasser oder Alkali bewirkt werden könne. Es ist vielmehr von vornherein viel wahrscheinlicher, dass diese und gewisse andere ketonartige Pentamethylenderivate (Spaltungsproducte der Chloranilsäure) in wässriger oder alkalischer Lösung nicht unverändert bestehen, sondern unter Sprengung des Fünfringes durch Wasser oder Alkali in die entsprechenden Körper mit offener Kette über-

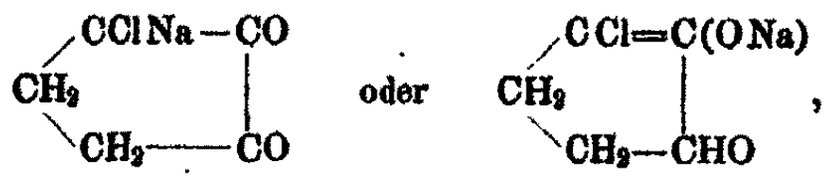
geführt werden, um sich beim Ausscheiden in fester Form wieder in die ursprünglichen Substanzen zurückzuverwandeln.

Derartige Beziehungen bestehen in der That; zunächst für das chlorirte 1, 2-Diketopentamethylen und eine Säure von der Structur einer chlorirten γ-Aldehydobuttersäure:

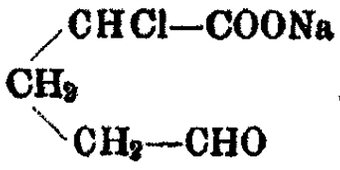


und zwar aus folgenden Gründen:

Zunächst ist es auffallend, dass die in fester Form intensiv gelbe Natriumverbindung dieses Diketons eine fast farblose Lösung, selbst bei ziemlich starker Concentration, liefert; noch auffallender, dass diese Lösung vollständig neutral reagirt und dennoch bereits durch Essigsäure das ursprüngliche Diketon abscheidet. Diese Widersprüche lösen sich nur dadurch, dass man annimmt, in fester Form existire allerdings, gleich dem festen Diketon, die gelbe Natriumverbindung desselben:



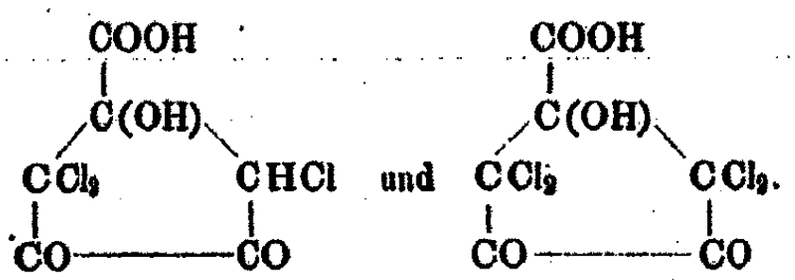
in der fast farblosen neutralen Lösung jedoch nicht diese an sich gewiss alkalisch reagirende Substanz, sondern das echte Natronsalz



der obigen γ-Aldehydsäure, . In demselben Sinne ist eine Beobachtung zu deuten, welche ich Ostwald gelegentlich der Bestimmung des Leitvermögens dieser Diketone verdanke: »Man kann sich überzeugen, dass die Salze etwas anderes enthalten, als die Diketone. Denn wenn man etwas von dem Salze auflöst, es mit einem kleinen Ueberschuss sehr verdünnter Salzsäure versetzt und dann mit Baryt (und Phenolphtalein) zurücktitrirt, so verbraucht man etwas weniger Baryt, als der Salzsäure entspricht. Die geröthete Flüssigkeit blasst aber schnell ab, und man muss allmählich noch eine merkliche Menge Baryt zusetzen, bevor die Röthung bestehen bleibt. Daraus folgt, dass die in Freiheit gesetzte Substanz sich zum Theil in eine nicht saure verwandelt, welche unter dem Einflusse des Baryts allmählich wieder in eine saure übergeht.« D. i.: Aus der alkalischen Lösung wird zunächst durch Salzsäure die saure Aldehydsäure abgeschieden; dieselbe geht in Lösung langsam, beim Auskrystallisiren sofort in das kaum saure Diketon über, und dieses wird durch Alkali wieder in die Säure verwandelt. Aehnliche Beziehungen

bestehen ja bekanntlich auch zwischen Isatin und Isatinsäure, bezw. den Kaliumverbindungen beider; nur mit dem Unterschiede, dass sich dort alle vier Verbindungen isoliren lassen, während dies hier nicht der Fall ist. Auch dort ist aber in freiem Zustande das ringförmige Molekül (Isatin), in Form von Salzen die zugehörige offene Amidophenylglyoxylsäure die beständigere Form.

Derartige Entwickelungen müssten natürlich unter grösserer Reserve gegeben werden, wenn sie sich allein auf die beiden eben mitgetheilten, das 1, 2-Diketon betreffenden Thatsachen stützen würden. Indessen beobachtet man ganz ähnliche Erscheinungen an den beiden aus Chloranilsäure erhaltenen Oxycarbonsäuren eines ebenfalls chlorirten Diketopentamethylens, der Tri- und Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure:

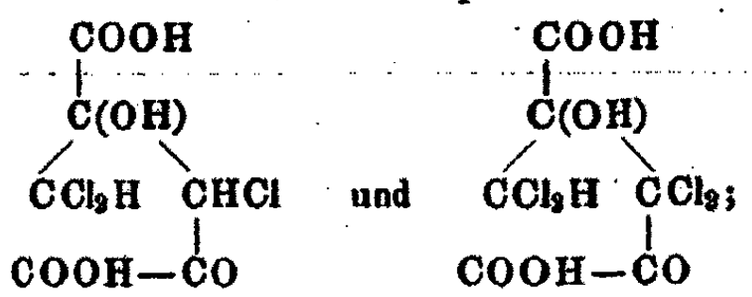


Beide enthalten wegen ihrer Oxydationsfähigkeit zu chlorirten Triketopentamethylenen den C_5-Ring; erstere entspricht in fester Form der obigen Formel ($C_6H_3Cl_3O_5$), letztere krystallisirt als Hydrat ($C_6H_4Cl_4O_6$). Die Säuren sollten nun einbasisch sein, bezw. zwar zwei Metallatome zu binden vermögen, indess mit verschiedener Festigkeit. Allein keines von beiden ist der Fall; die Säuren verhalten sich vielmehr als echte Dicarbonsäuren. Beispielsweise ist sogar das Diammoniumsalz der Tetrachlorsäure von der Formel $C_6H_2(NH_4)_2Cl_4O_6 + H_2O$ sehr beständig, reagirt neutral und verliert selbst bis zum Schmelzpunkt erhitzt kein Ammoniak. Noch mehr beweist in demselben Sinne der Umstand, dass sich beide Säuren scharf als Dicarbonsäuren mit Baryt und Phenolphtaleïn titriren lassen, sowie die Resultate von Messungen ihres Leitvermögens durch Herrn Bethmann in Ostwald's Laboratorium. Nach den mir freundlichst zur Verfügung gestellten Mittheilungen giebt nur die Trichlorsäure noch eine einigermaassen brauchbare Affinitäts-Constante; allein auch hier wächst das Leitvermögen nicht unbeträchtlich mit zunehmender Verdünnung; die Tetrachlorsäure aber, welche bereits an sich viel besser leitet, also viel stärker ist, zeigt mit zunehmender Verdünnung eine sehr starke Zunahme des Leitvermögens — also der Dissociation. Sie befindet sich also alsdann bereits im zweiten Stadium derselben, welches für die echten Dicarbonsäuren charakteristisch ist, und in welchem auch das zweite saure Wasserstoffatom bereits theilweise abgespalten ist.

Ich lasse nun die Daten für die Tetrachloressäure in den bekannten abkürzenden Bezeichnungen Ostwald's folgen:

v	μ_v	100 k
178.5	480.85	—
347	505.58	—
694	580.36	—

Auch diese Thatsachen werden ebenfalls nur verständlich, wenn man annimmt, dass die betreffenden Säuren in wässriger Lösung und in Form ihrer Salze durch Aufnahme von Wasser und Spaltung des Pentamethylenringes als Dicarbonsäuren existiren. Jedenfalls wird der Ring auch hier an seiner empfindlichsten Stelle, also zwischen $CO-CCl_2$ gesprengt werden, d. i. die in Lösung und in Form von Salzen existirenden Dicarbonsäuren entsprechen den Formeln



und

sie befinden sich also bereits gewissermaassen auf dem Wege ihrer (durch Brom und Wasser ausführbaren) vollständigen Spaltung in Kohlensäure, Oxalsäure und Perhalogenaceton.

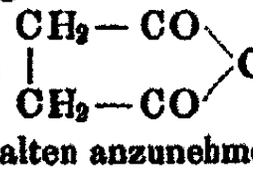
Beiläufig bemerkt, besitzen also diese Säuren eine verzweigte Kohlenstoffkette, obgleich sie aus Benzolderivaten hervorgegangen sind.

Umgekehrt wie diese primären sauren Spaltungsproducte der Chloranilsäure haben sich die indirect aus ihnen zu erhaltenden isomeren offenen Säuren mit normaler Kohlenstoffkette, die trichlorirte und tetrachlorirte Diacetylglyoxylsäure

$$COOH.CO.CHCl.CO.CO.CHCl_2$$

und $COOH.CO.CCl_2.CO.CO.CHCl_2$,

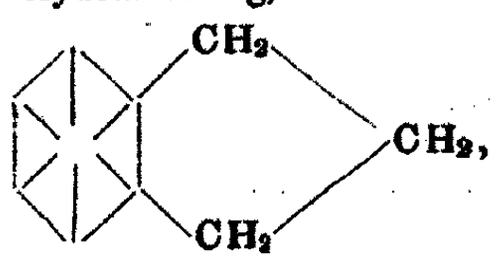
auch nach der elektrischen Methode zwar als recht starke, immerhin aber als entschieden einbasische Säuren erwiesen. Man ersieht auch aus ihren Formeln, dass dieselben eine der obigen ähnliche Spaltung, d. i. einen Uebergang zu Dicarbonsäuren, gar nicht zulassen.

Nach den bisherigen Entwickelungen wird man daher wohl auch das Dichlor-1, 3-Diketopentamethylen  unter denselben Bedingungen ebenfalls als gespalten anzunehmen haben. Schon die Existenz eines Natronsalzes, welches sich beim Lösen des Diketons

in concentrirter Natronlauge als feste, schwer zu reinigende und leicht lösliche Masse ausscheidet, und die eines ebenfalls krystallisirten, beständigen Ammonsalzes ist mit der unveränderten Formel des Ketons nicht wohl vereinbar; ein Körper von obiger Structurformel wird an sich kaum so stark saure Eigenschaften besitzen; er wird sich aber, da er die in allen übrigen Fällen gegen Alkali empfindliche Gruppe $CCl_2<^{CO}_{CO}$ enthält, durch dasselbe spalten lassen: d. i. die (leider schwer rein zu erhaltenden) Salze werden sich von der auf diese Weise gebildeten offenen Ketonsäure $\begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\CH_3-CO-CHCl_2\end{matrix}$ ableiten.

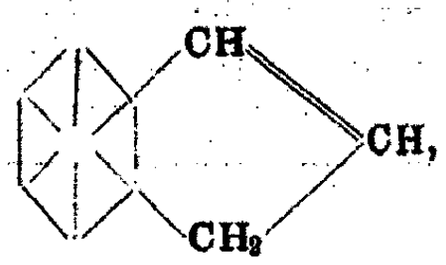
Dadurch werden auch die Spaltungsproducte des Phenols und der Chloranilsäure analog den Zincke'schen Spaltungsproducten aus Naphtalinderivaten, d. i. die Reihe des Pentamethylens analog der des Indens, bezw. Hydrindens. Dem Dichlor-1, 3-Diketopentamethylen $C_2H_2<^{CO}_{CO}>CCl_2$ entspricht hinsichtlich der Formel das Dichlordiketohydrinden $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$, und dieses liefert in der That durch Alkali, indem der Hydrindenring geöffnet wird, Dichloracetophenoncarbonsäure $C_6H_4<^{COOH}_{CO.CHCl_2}$ [1]). Ein bemerkenswerther Unterschied bleibt freilich bestehen: diese offene Säure ist als solche nicht nur ganz beständig, sondern bisher überhaupt noch nicht in das Diketoinden zurückgeführt worden, während umgekehrt die hier berührten offenen Spaltungsproducte der Pentamethylenreihe im freien Zustande meist gar nicht bekannt sind, daher nur indirect nachgewiesen werden können.

Allein diese an sich sehr auffallende Verschiedenheit dürfte, abgesehen von der bekannten grösseren Beständigkeit der Benzolderivate im Allgemeinen, mehr noch auf folgende Ursache zurückzuführen sein: Durch die Untersuchungen v. Baeyer's, Bamberger's und Anderer wird immer deutlicher ersichtlich, dass die Beständigkeit der Ringe in hohem Grade von der Art ihrer Bindungen abhängig ist, dass Ringe mit gleichartigen Bindungen gegenüber Ringen mit »gemischten« Bindungen beständiger, also hinsichtlich ihrer Bildung begünstigter sind. Nun enthält der Hydrindenring,



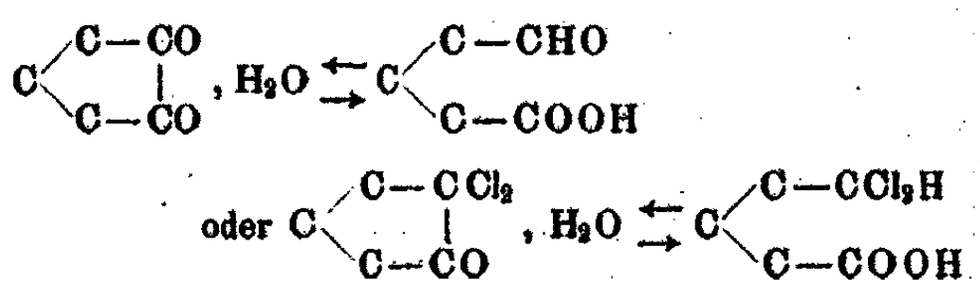
[1]) Diese Berichte XXI, 2389.

centrale und einfache, der Indenring,



ausserdem noch doppelte Bindungen, der Pentamethylenring aber lauter gleichartig einfache verkettete Kohlenstoffatome. Daher werden sich die offenen Spaltungsproducte der Inden- und Hydrindenreihe schwierig bezw. gar nicht, die entsprechenden Spaltungsproducte der Pentamethylenreihe sehr leicht bezw. spontan in die ursprünglichen Ringformen zurückverwandeln.

Bemerkenswerth ist in letzterem Falle eben nur die Leichtigkeit, mit welcher die Kohlenstoffbindung gelöst und wieder hergestellt wird. Der allgemein folgendermaassen darzustellende Vorgang:

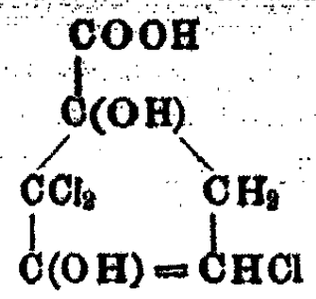


vollzieht sich je nach den Umständen in dem einen oder anderen Sinne. Wie der Lactonring durch Alkalien, der der Dicarbonsäureanhydride schon durch Wasser geöffnet wird, so verhält sich auch in den hier behandelten Fällen der des Pentamethylens mit den Gruppen $\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}CCl_2\\|\\CO\end{matrix}$ gegen Wasser bezw. Alkali. Die so entstandenen freien Säuren existiren aber in der Regel ebenso wenig als z. B. die γ- und δ-Oxysäuren; dass in vorliegendem Falle die »Anhydride« unter Kohlenstoffbindung erzeugt werden und Ketone des Pentamethylens darstellen, bedingt keinen erheblichen Unterschied im Verhalten.

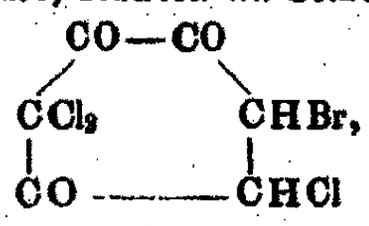
Diese innigen Beziehungen zwischen gewissen Pentamethylenderivaten und offenen Säuren sind ferner ganz ähnlich denen, die nach einer früheren Beobachtung [1]) zwischen einer Substanz mit einem Fünfring und einer solchen mit einem Sechsring bestehen. Das

[1]) Diese Berichte XXII, 2831.

Bromirungsproduct der aus Phenol erhaltenen Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure,



ist, trotzdem es sich ebenso leicht wie es entsteht, wieder in dieselbe zurückverwandelt, doch in Folge des Fehlens der sauren Eigenschaften keine Carbonsäure, sondern ein Triketon des Hexamethylens,



als welches es sich auch beim Uebergang in Chlorbromanilsäure verhält. Hier wie dort kann nur durch die subtilsten Reactionen, vor allem durch die vorzügliche elektrische Methode, entschieden werden, unter welchen Bedingungen der fünfatomige Kohlenstoffring erhalten oder gesprengt, bezw. in den sechsatomigen Kohlenstoffring verwandelt wird.

Zürich, im Mai 1890.

---

230. Arthur Eichengrün und Alfred Einhorn: Ueber Paramethoxydioxydihydrochinolin und einen neuen Fall stereochemischer Isomerie.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der k. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Schon vor 5 Jahren [1]) hat der Eine von uns das Reductionsproduct der *o*-Nitrophenyl-*β*-Milchsäure, das Dioxydihydrochinolin

beschrieben, eine Verbindung, welche dadurch bemerkenswerth ist,

[1]) Diese Berichte XVII, 2011.

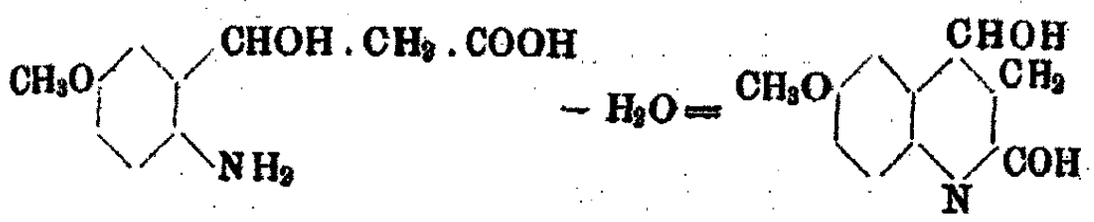
dass sie, wenn auch schwache, antipyretische Wirkung zeigt. Da man nun schon häufiger bei der physiologischen Untersuchung der reducirten Chinolinderivate die Beobachtung gemacht hat, dass die antipyretische Wirkung zunimmt, wenn man in den Benzolkern derselben Hydroxylgruppen oder noch besser Methoxylgruppen einführt, haben wir uns die Aufgabe gestellt, in den aromatischen Kern des Dioxydihydrochinolins eine Methoxylgruppe einzuführen, und zwar womöglich in die Parastellung, in welcher ja auch der im Chinin enthaltene Chinolinring methoxylirt ist. Diese Untersuchung musste in Folge äusserer Verhältnisse sehr lange hinausgeschoben werden, neuerdings konnten wir dieselbe aber wieder aufnehmen, und nach manchen vergeblichen Versuchen ist es uns jetzt gelungen, unser Ziel zu erreichen.

Da wir beabsichtigen, unsere ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand in den »Annalen der Chemie« zu veröffentlichen, so wollen wir in dieser vorläufigen Mittheilung nur kurz den Weg skizziren, den wir eingeschlagen hatten, und vor Allem auf einige unerwartete Beobachtungen hinweisen, die wir zu machen Gelegenheit hatten.

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen diente uns der aus dem *m*-Chlorbenzaldehyd (Siedepunkt 210.5°—211.5°) dargestellte *o*-Nitro-*m*-Chlorbenzaldehyd, welcher der Perkin'schen Reaction unterworfen, in die *o*-Nitro-*m*-Chlorzimmtsäure übergeht, die aus Sprit umkrystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 174°—175° erhalten wird.

Das Bromwasserstoffadditionsproduct dieser Säure, die *o*-Nitro-*m*-Chlorphenylbrompropionsäure krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in Nadeln (Schmelzpunkt 142.5°—143.5°) und liefert in der Kälte beim vorsichtigen Neutralisiren mit Soda oder besser concentrirtem Ammoniak ein Lacton, welches sich aus Essigäther in säulenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 147° abscheidet und alle Eigenschaften der orthonitrirten *β*-Lactone zeigt, insofern es beim vorsichtigen Erhitzen Kohlensäure abspaltet und Indigo bildet, sowie beim Kochen mit Alkalien in die *o*-Nitro-*m*-Chlorphenylmilchsäure übergeht. Zu dieser Säure kann man auch vom *o*-Nitro-*m*-Chlorphenyllactamid aus gelangen, welches beim Eintragen der *o*-Nitro-*m*-Chlorphenylbrompropionsäure in warmes Ammoniak entsteht und aus Essigäther in diamantglänzenden Säulen vom Schmelzpunkt 148° krystallisirt. Wird das Lactamid nämlich mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so spaltet es die Amidogruppe ab und geht in die *o*-Nitro-*m*-Chlorphenylmilchsäure über, die aus Wasser oder Aether umkrystallisirt werden kann und unzersetzt bei 152° schmilzt. In dieser substituirten Milchsäure lässt sich das Chlor leicht durch die Oxymethylgruppe ersetzen, man hat zu diesem Zweck nur nöthig, die chlorirte Säure

mit der berechneten Menge Kaliummethylat in methylalkoholischer Lösung unter Druck 24 Stunden lang im Wasserbade zu erhitzen. Es scheidet sich dann allmählich ein schwer lösliches Kaliumsalz aus der alkoholischen Lösung ab, aus welchem man mit verdünnten Mineralsäuren die freie *o*-Nitro-*m*-methoxyphenylmilchsäure erhalten kann. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 106° und liefert bei der Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak neben geringen Mengen *p*-Methoxycarbostyrils das gewünschte Paramethoxydioxydihydrochinolin:



Die *o*-Nitro-*m*-Methoxyphenylmilchsäure haben wir auch noch auf einem anderen Wege aus der *o*-Nitro-*m*-Chlorzimmtsäure erhalten, welcher zwar weit bequemer ist, jedoch schlechtere Ausbeute ergiebt. Er unterscheidet sich von jenem nur dadurch, dass wir schon in der substituirten Zimmtsäure das Chloratom durch die Methoxylgruppe ersetzen, was sich leicht erreichen lässt, wenn man die Säure in methylalkoholischer Lösung längere Zeit mit Kaliummethylat unter Rückfluss erwärmt. Die so erhaltene *o*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure krystallisirt aus absolutem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. Ihr Bromwasserstoffadditionsproduct scheidet sich aus seiner Lösung in Chloroform auf Zusatz von Ligroïn in Nadeln vom Schmelzpunkt 162°—163° ab und giebt bei der vorsichtigen Neutralisation mit Soda oder besser mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte ein Lacton, welches aus Essigäther in säulenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 124°—125° erhalten wird und beim Auflösen in Alkalien in die *o*-Nitro-*m*-methoxyphenylmilchsäure übergeht. Uebergiesst man die *o*-Nitro-*m*-methoxyphenyl-*β*-brompropionsäure dagegen mit mässig erwärmtem Ammoniak, so löst sie sich auf und nach einiger Zeit krystallisirt aus der rothgefärbten Flüssigkeit das *o*-Nitro-*m*-methoxyphenyllactamid in kleinen farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 187°—188° aus. Dasselbe giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls die *o*-Nitro-*m*-methoxyphenylmilchsäure.

Ausser diesen beiden analogen Wegen haben wir versucht, noch eine weitere principiell ganz verschiedene Methode der Darstellung der *o*-Nitro-*m*-Chlorphenylmilchsäure auszuarbeiten. Wir gingen dabei aus von dem *o*-Nitro-*m*-Chlorphenyl-*β*-milchsäuremethylketon, welches neben dem *o*-Nitro-*m*-Chlorphenyl-*β*-Milchsäureketon und dem *o*-Nitro-*m*-Chlorzimmtsäureketon bei der Condensation des *o*-Nitro-*m*-Chlorbenzaldehyds mit Aceton entsteht und aus Alkohol in farb-

losen, sechseckigen, monoklinen Täfelchen vom Schmelzpunkt 106.5 bis 107.5° erhalten wird. Erwärmt man diese Verbindung mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron auf 70—80°, so spaltet sie Chloroform ab und geht gemäss folgender Gleichung in die *o*-Nitro-*m*-Chlorphenyl-β-Milchsäure über:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Cl\\CHOH.CH_2.CO.CH_3\end{cases} + 3HOCl$$

$$= C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Cl\\CHOH.CH_2.COOH\end{cases} + CHCl_3 + 2H_2O.$$

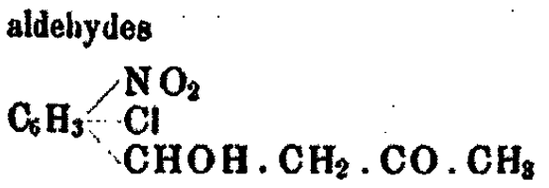
Ueber die Constitution derselben kann gemäss ihrer Bildungsweise kein Zweifel herrschen und deshalb erscheint es in hohem Grade bemerkenswerth, dass diese Säure, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen sechseckigen Tafeln vom Schmelzpunkt 156° krystallisirt, vollständig verschieden ist von der *o*-Nitro-*m*-Chlorphenylmilchsäure, welche wir nach den oben beschriebenen Methoden aus der *o*-Nitro-*m*-Chlorzimmtsäure erhalten haben und welche mit dieser eigentlich identisch sein sollte. Die vollständige Verschiedenheit der beiden Säuren geht aus folgender Tabelle, in welcher die Eigenschaften beider zusammengestellt sind, zur Evidenz hervor:

o-Nitro-*m*-Chlorphenylmilchsäure dargestellt aus

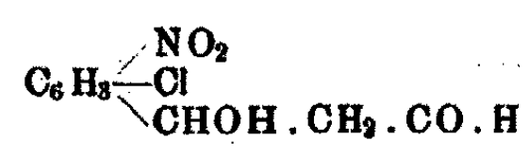
	dem Nitrochlorphenylmilchsäuremethylketon	der Nitrochlorzimmtsäure
Schmelzpunkt	156° unter Zersetzung	152° unzersetzt
Krystallform	monocline sechsseitige Tafeln	feine Nädelchen
Glanz	glasglänzend	fettglänzend
Löslichkeit	schwer in warmem Wasser, leicht in Aether	leicht in warmem Wasser, schwerer in Aether
Giebt mit concentrirter Schwefelsäure	rothe Färbung	blaue Färbung
Giebt mit Kalilauge	rothe Färbung	keine Färbung
Aethylester	Krystallwärzchen, Schmp. 110°	Tafeln, Schmp. 48°
Salze:		
Calciumsalz	unlöslich in Wasser	löslich in Wasser
Silbersalz	unlöslich in Wasser	löslich in Wasser
Kupfersalz	grüne Würzchen	blaue Nadeln

Wirft man nun die Frage auf, wie die Verschiedenheit der beiden *o*-Nitro-*m*-Chlorphenyl-Milchsäuren zu erklären ist, so giebt es zu deren Lösung unseres Erachtens nur zwei Möglichkeiten, dass nämlich entweder die Bromwasserstoff-Addition sowohl zur chlorirten als zur methoxylirten *o*-Nitrozimmtsäure im umgekehrten Sinne wie bei den bis jetzt bekannten Zimmtsäuren, erfolgt ist, so dass sich das Bromatom nicht an das β-C-Atom, sondern an das α-C-Atom angelagert hat, in welchem Falle die oben beschriebenen beiden Lactone α-Lactone wären und die ihnen entsprechende Milchsäure ebenfalls der α-Reihe angehörte, oder aber, und das erscheint der grossen Aehnlichkeit der oben beschriebenen Lactone und Lactamide mit den entsprechenden nicht chlorirten resp. methoxylirten, der β-Reihe angehörigen Verbindungen wegen von vorne herein als das Wahrscheinlichere, es liegt hier ein neuer Fall stereochemischer Isomerie vor.

Zur Lösung dieser Frage haben wir zunächst versucht die beiden Säuren in einander überzuführen, indem wir dieselben mit Wasser, Alkohol, verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Salzsäure unter Druck erhitzten. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich jedoch stets, dass die aus der Zimmtsäure dargestellte Milchsäure, welche die stabilere zu sein scheint, unverändert geblieben war, die aus dem Keton dargestellte sich dagegen unter Bildung anscheinend styrolartiger Körper zersetzt hatte. Da eben so wenig ein gelindes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Eintragen der Lösung in Eiswasser zum Ziele führte, versuchten wir die Frage durch Untersuchung der Oxydationsproducte des *o*-Nitro-*m* Chlorphenylmilchsäurealdehydes zur Entscheidung zu bringen und haben in der That nicht nur auf diesem Wege den Nachweis erbringen können, dass die Verschiedenheit der beiden Säuren auf einer stereochemischen Isomerie beruht, sondern auch eine bedeutend einfachere und ausgiebigere Methode zur Darstellung der stabileren Säure und somit des Methoxydihydrooxycarbostyrils gefunden. Oxydirt man nämlich den durch Condensation von *o*-Nitro-*m*-Chlorbenzaldehyd mit Acetaldehyd mittelst 6-procentiger Natronlauge entstehenden, bei Sommertemperatur nur als dickflüssiges Oel erhaltenen *o*-Nitro-*m*-Chlorphenylmilchsäurealdehyd mittelst frischgefällten Silberoxyds in alkoholischer Lösung, so erhält man reichliche Mengen der stabilen Milchsäure, während sich der analogen Constitution der beiden Condensationsproducte des Nitrochlorbenzaldehydes



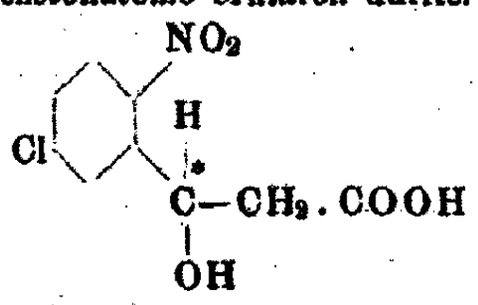
und



nach, die Bildung der labilen Säure erwarten liesse.

Oxydirt man aber den Milchsäurealdehyd durch Erwärmen mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron, wobei eine lebhafte,

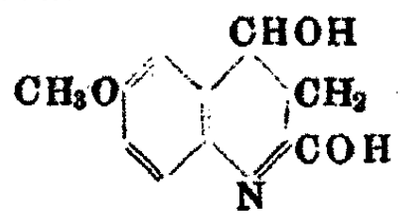
von einer Oxydation angelagerten Acetaldehydes herrührende Chloroformentwicklung stattfindet, so erhält man die labile Säure, so dass die Bildung der beiden Säuren nur von der Natur des Oxydationsmittels abhängig zu sein scheint. Da sich demnach beide isomere Formen mit Leichtigkeit aus demselben Körper durch Einwirkung verschiedener Reagentien bilden, dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass der Grund der Verschiedenheit in einer stereochemischen Isomerie zu suchen ist, die sich wohl durch das Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffatoms erklären dürfte.



Zum Nachweise, dass nicht etwa polymere Verbindungen vorliegen, haben wir noch Moleculargewichtsbestimmungen der beiden Säuren nach Raoult ausgeführt, deren Ergebnisse die Annahme einer Polymerie vollständig ausschliessen:

Berechnet für $C_9H_8ClNO_5$	Gefunden	
	1) stabile Säure	2) labile Säure
M = 245.5	M = 244	M = 245

Es sei noch bemerkt, dass bis jetzt sämmtliche Versuche, in der aus dem Keton dargestellten Milchsäure das Chloratom durch die Methoxylgruppe zu ersetzen, gescheitert sind, ebenso wenig wie es uns gelungen ist, bei der Reduction dieser Säure mit Eisenvitriol und Ammoniak ein gut charakterisirtes fassbares Reactionsproduct zu erhalten, während wir aus der isomeren Säure durch den gleichen Reductionsprocess sehr leicht das bei 172° schmelzende Chlordioxydihydrochinolin erhielten. Dieses ging durch Wasserabspaltung in das Chlorcarbostyril über, welches sich als identisch erwies mit dem von Einhorn und Lauch aus *p*-Chlorchinolin dargestellten bei 262° schmelzenden *p*-Chlorcarbostyril, wodurch bewiesen ist, dass in sämmtlichen angeführten Körpern das Chloratom resp. die Methoxylgruppe sich in *p*-Stellung befindet, d. h. dem Methoxydioxydihydrocarbostyril folgende Formel zukommt:



Ueber die Ergebnisse der physiologischen Untersuchung dieses Körpers werden wir an anderer Stelle berichten.

231. C. Paal und Th. Hoffmann: Zur Kenntniss der γ-Ketonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Bekanntlich gehen die bis jetzt in dieser Richtung untersuchten γ-Ketonsäuren[1]) durch Behandlung mit den Sulfiden des Phosphors in Oxythiophen- und Thiophenderivate über. Die Ausbeuten sind aber je nach der Art der angewandten Säuren sehr verschieden. Während die aliphatischen Säuren ziemlich glatt sowohl Oxythiophen- als auch Thiophenderivate liefern, tritt die Ausbeute an ersteren bei den bis jetzt untersuchten aromatischen Säuren fast ganz zurück. So erhält man aus Benzoylisobernsteinsäure (loc. cit.) nur Spuren des Phenylthiënols, während aus Phenyllävulinsäure (loc. cit.) und Benzoyläthylisobernsteinsäure (loc. cit.) überhaupt kein Thiënol isolirt werden konnte, was wahrscheinlich davon herrührt, dass bei der ziemlich hohen Reactionstemperatur das intermediär entstehende Thiënol theils zerstört, theils zum entsprechenden Thiophen reducirt wird. Auch die Ausbeuten an den Thiophenkohlenwasserstoffen lassen bei Anwendung aromatischer γ-Ketonsäuren viel zu wünschen übrig.

Phenyllävulinsäure giebt 30 pCt. der Theorie an Phenylmethylthiophen, Benzoylisobernsteinsäure kaum 10 pCt. Phenylthiophen und aus Benzoyläthylisobernsteinsäure konnte eine zur eingehenden Untersuchung ausreichende Menge des Thiophenderivates nicht erhalten werden. Es scheint demnach, dass die Fähigkeit zur Thiophenbildung bei den aromatischen γ-Ketonsäuren mit steigendem Moleculargewicht mehr und mehr schwindet.

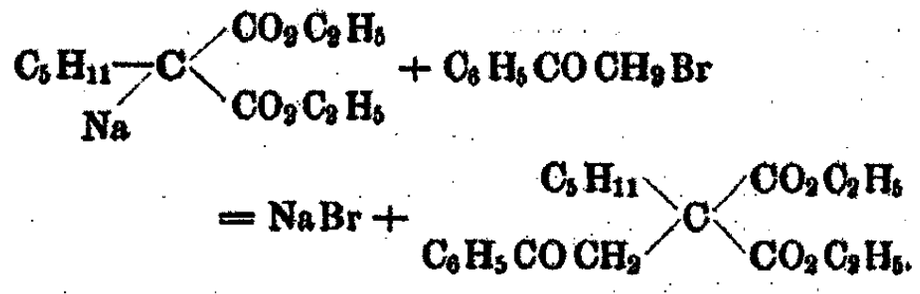
Diese Annahme fand Bestätigung, als wir die nachstehend zu beschreibende Benzoyl-*i*-amylisobernsteinsäure und die aus dieser entstehende β-Benzoyl-α-*i*-amylpropionsäure, die ein noch höheres Moleculargewicht, wie die bis jetzt dargestellten γ-Ketonsäuren besitzen, in ein Thiophenderivat überzuführen versuchten. Obwohl die Versuchsbedingungen vielfach abgeändert wurden, gelang es nicht, auch nur Spuren eines Thiophens nachzuweisen.

Die β-Benzoyl-α-*i*-amylisobernsteinsäure (Phenacyl-*i*-amylmalonsäure) wurde nach dem Verfahren dargestellt, welches Dittrich und Paal

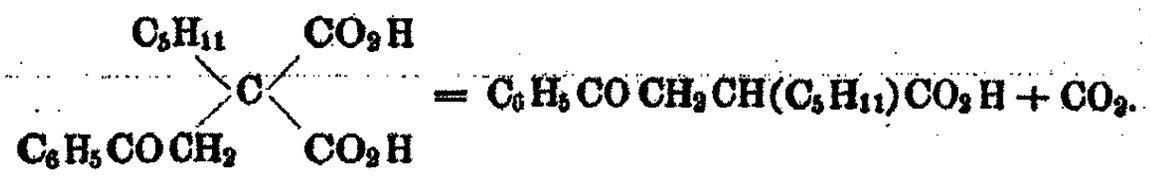
---

[1]) Paal, diese Berichte XIX, 551. Kues und Paal, diese Berichte XIX, 555, 2141. Biedermann und Jacobson, diese Berichte XIX, 2444. Zelinsky, diese Berichte XX, 2017, 2025. Paal und Püschel, diese Berichte XX, 2557. Grünwald, diese Berichte XX, 2585. Dittrich und Paal, diese Berichte XXI, 3451.

zur Phenacyläthylmalonsäure (loc. cit.) führte. Wir bereiteten zuerst nach der Methode von Conrad[1]) den bis jetzt nicht bekannten *i*-Amylmalonsäureäther, auf dessen Natriumverbindung wir Phenacylbromid einwirken liessen:



Durch Verseifung entsteht die Phenacyl-*i*-amylmalonsäure, welche beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in β-Benzoyl-α-*i*-amylpropionsäure übergeht.



Isoamylmalonsäureäther, $C_5H_{11}.CH.(CO_2C_2H_5)_2$,

wurde dargestellt durch Einwirkung von Isoamylbromid auf in Alkohol suspendirten Natriummalonsäureäther. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Umsetzung beendigt. Man destillirt hierauf den grössten Theil des Alkohols ab und versetzt den Rückstand mit viel Wasser. Der sich ölig abscheidende Ester wird mit Aether extrahirt, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand unter Anwendung eines mit Glasperlen gefüllten Kugelaufsatzes destillirt. Zuerst geht etwas unverändertes Isoamylbromid und regenerirter Malonsäureäther über. Die von 235—245° siedende Flüssigkeit wurde gesondert aufgefangen. Dieselbe ging bei nochmaliger Destillation von 240—242° (uncorr.) über und stellt den reinen *i*-Amylmalonsäureäther dar. Die in geringer Menge auftretenden höher siedenden Producte wurden nicht weiter untersucht.

Der neue Ester ist ein wasserhelles, leicht bewegliches Oel, von angenehmem, fruchtähnlichem Geruch, unlöslich in Wasser, dagegen mischbar mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute betrug ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge.

Der Ester wurde auch dargestellt durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf die alkoholische Lösung der nachstehend zu beschreibenden *i*-Amylmalonsäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204, 134.

I. Aus *i*-Amylbromid und Malonsäureäther:
0.2265 g Substanz gaben 0.521 g Kohlensäure und 0.197 g Wasser.

II. Aus *i*-Amylmalonsäure:
0.187 g Substanz gaben 0.4295 g Kohlenstoff und 0.1595 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{12}H_{22}O_4$
C	62.73	62.64	62.61 pCt.
H	9.66	9.48	9.56 »

Isoamylmalonsäure, $C_5H_{11}.CH.(CO_2H)_2$.

Wir versuchten zuerst, den Ester mit alkoholischem Kali zu verseifen. Die Mischung erstarrte zu einem weissen Krystallbrei eines Kaliumsalzes, das abgesaugt, in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether extrahirt wurde. Es blieb nach dem Verdunsten des Aethers ein wasserhelles dickes Oel zurück, das auch nach langem Stehen nicht fest wurde. Beim Erhitzen spaltet es Kohlensäure ab, wobei es in den weiter unten zu beschreibenden Isoamylessigsäureäther übergeht.

Daraus ergiebt sich, dass in dem Oel die Isoamylmalonestersäure $C_5H_{11}.CH<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$ vorlag.

Eine vollständige Verseifung des ursprünglichen Esters gelingt durch mehrstündiges Kochen desselben mit überschüssiger, concentrirter Kalilauge. Beim Erkalten scheidet sich das isoamylmalonsaure Kali krystallinisch ab. Die Masse wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und mehrmals mit Aether ausgezogen. Die Lösung wurde getrocknet und hierauf der Aether abdestillirt. Die Säure hinterbleibt als rasch krystallisirendes Oel, das auf Thontellern von anhängenden öligen Producten befreit wurde.

Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Isoamylmalonsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther und heissem Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt sie in weissen, seideglänzenden, sternförmig gruppirten Nädelchen, die bei 93° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

I. 0.241 g Substanz gaben 0.489 g Kohlensäure und 0.177 g Wasser.

II. 0.2205 g Substanz gaben 0.444 g Kohlensäure und 0.167 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_8H_{14}O_4$
C	55.34	54.92	55.17 pCt.
H	8.16	8.41	8.05 »

Ammonsalz. Dampft man eine mit Ammoniak versetzte, wässrige Lösung der Säure ein, so scheiden sich bei geeigneter Con-

centration kleine, weisse, zu Kugeln gruppirte Nadeln aus. Beim Umkrystallisiren erhielten wir das Salz in Form von Warzen, die aus zugespitzten, kleinen Prismen bestanden.

Natriumsalz. Dasselbe wurde durch Neutralisation einer wässerigen Lösung der Säure mit Natriumcarbonat erhalten. Beim Eindampfen hinterblieb es als weisse, amorphe, in Alkohol unlösliche Masse. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich in undeutlich ausgebildeten Krystallen ab.

Das Calciumsalz fällt als weisser, anscheinend amorpher, in kaltem und heissem Wasser unlöslicher Niederschlag auf Zusatz von Chlorcalcium zu wässeriger Lösung des Natronsalzes aus.

0.769 g Substanz gaben 0.206 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}O_4Ca$
Ca	19.13	18.87 pCt.

Das Barymsalz zeigt dieselben Eigenschaften wie das Kalksalz.

Das Silbersalz wurde wie das Calciumsalz dargestellt. Weisses, amorphes, ziemlich lichtbeständiges Pulver.

0.777 g Substanz gaben 0.43 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}O_4Ag_2$
Ag	55.34	55.67 pCt.

Das Eisenoxydsalz fällt auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässerigen Lösung des Natronsalzes als rothbrauner Niederschlag. Kupfersulfat erzeugt eine blaugrüne, flockige Fällung des Kupfersalzes.

Isoamylmalonamid, $C_5H_{11}.CH.(CO.NH_2)_2$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen des *i*-Amylmalonsäureäthers mit concentrirtem, alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150°. Das Amid scheidet sich z. Th. als weisses, krystallinisches Pulver ab. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols und Ammoniaks behandelt man den Rückstand mit Aether, in dem das Amid unlöslich ist, und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

Das Amid krystallisirt in weissen, bei 210° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Benzol, gar nicht in Aether und Ligroïn lösen.

0.236 g Substanz gaben 33.5 ccm Stickstoff bei Temp. 17° und Barom. 742 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}N_2O_2$
N	16.08	16.28 pCt.

Isoamylessigsäure, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2.CH_2.COOH.$

Die Isoamylmalonsäure zerfällt bei der Destillation quantitativ in Isoamylessigsäure und Kohlensäure:

$$C_5H_{11}.CH.(CO_2H)_2 = C_5H_{11}.CH_2.COOH + CO_2.$$

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

Die neue Säure ist ein farbloses Oel von unangenehmem Ger[illegible], das bei 208—210° (uncorr.) siedet. In Wasser ist die Säure sehr schwer löslich.

0.264 g Substanz gaben 0.6247 g Kohlensäure und 0.256 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{14}O_2$
C	64.53	64.61 pCt.
H	10.77	10.77 »

Die Isoamylessigsäure erwies sich, wie zu erwarten war, optisch inactiv.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts bei 19°, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen, ergab: specif. Gewicht = 0.912243.

Eine Säure, die wahrscheinlich identisch mit der von uns dargestellten Isoamylessigsäure ist, erhielten Frankland und Duppa[1]) durch Einwirkung von Isoamyljodid und Natrium auf Essigäther. Da die Einwirkung des Natriums auf Essigäther zum Natracetessigäther führt, mit welchem sich dann das *i*-Amyljodid unter Bildung von *i*-Amylacetessigäther umsetzen konnte, der bei der Verseifung *i*-Amylessigsäure liefern musste, so dürfen wohl mit Recht die nach zwei verschiedenen Methoden dargestellten Säuren als identisch angesehen werden. Leider sind die Angaben der beiden Forscher über ihre Säure so dürftig, dass eine vergleichende Untersuchung hinsichtlich der Eigenschaften der beiden Verbindungen nicht angestellt werden konnte.

Aethyläther, $C_7H_{13}O_2.C_2H_5$, wurde erhalten durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure. Der Ester ist ein wasserhelles, bei 177° (uncorr.) siedendes Oel von sehr angenehmem Fruchtgeruch.

0.2565 g Substanz gaben 0.6405 g Kohlensäure und 0.271 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{18}O_2$
C	68.10	68.35 pCt.
H	11.78	11.39 »

Die Salze der *i*-Amylessigsäure lassen sich nur schwierig in krystallinischem Zustande darstellen.

Das Kalksalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$, wurde erhalten durch Kochen der Säure mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Kalk bis zur neutralen Reaction. Aus dem eingeengten Filtrat scheidet sich das Salz in weissen, krystallinischen Krusten ab, die sich auch in heissem Wasser nur schwierig lösen.

0.57 g Substanz gaben 0.1055 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{26}O_4Ca$
Ca	13.22	13.42 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 138, 338.

Phenacylisoamylmalonsäureäther,

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH_2 \\ C_5H_{11} \end{matrix} > C(CO_2C_2H_5)_2.$$

Isoamylmalonsäureäther wird mit dem 3—4 fachen Volum absoluten Aethers verdünnt und die berechnete Menge Natrium in Drahtform zugegeben. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich heftig. Die vollständige Lösung des Natriums muss zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Hierauf trägt man unter guter Kühlung Phenacylbromid (etwas weniger als die berechnete Menge) portionsweise ein und erwärmt dann noch kurze Zeit. Behufs Lösung des ausgeschiedenen Bromnatriums wird Wasser zugegossen, die ätherische Schicht abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der Ester als gelbbraunes Oel, das sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren lässt. Die neue Verbindung war einer Analyse zufolge, wie voraus zu sehen, noch sehr unrein. In analysenreinem Zustande gewannen wir den Ester durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Phenacylisoamylmalonsäure (s. u.) in Form eines dickflüssigen, fast farblosen Oeles.

0.283 g Substanz gaben 0.7105 g Kohlensäure und 0.21 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{28}O_5$
C	68.47	68.96 pCt.
H	8.24	8.04 »

Phenacylisoamylmalonsäure, $\begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH_2 \\ C_5H_{11} \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$

(β-Benzoyl-α-i-amylisobernsteinsäure).

Erwärmt man den vorstehend beschriebenen Ester mit überschüssigem, alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so erstarrt nach kurzer Zeit die Masse zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes der neuen Ketonsäure, das abgesaugt und durch Decken mit alkoholhaltigem Aether von anhängender Mutterlauge befreit wird. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung des Kalisalzes fällt die Säure als krystallinischer, weisser Niederschlag aus. Das alkoholische Filtrat vom Verseifungsproducte enthält geringe Mengen des Kaliumsalzes gelöst.

Zur Isolirung der Säure wird die Mutterlauge mit Wasser verdünnt, der überschüssige Alkohol und Aether verdunstet und von ausgeschiedenem Harze abfiltrirt. Beim Ansäuern des Filtrats scheidet sich ein öliger Niederschlag aus, der nach längerem Stehen zum Theil krystallisirt. Durch Behandeln desselben mit kaltem Benzol, in dem die Säure fast unlöslich ist, befreit man sie von beigemengten öligen Producten. Die Ausbeute beträgt im Ganzen ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge.

Die Phenacylisoamylmalonsäure ist fast unlöslich in Ligroïn und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig. Aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure krystallisirt sie in langen, flachen, weissen Nadeln, aus heissem Benzol in feinen, verfilzten Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°. Die aus wasserhaltigen Lösungsmitteln krystallisirte Säure enthält immer geringe Mengen Wasser, die sich nur schwer entfernen lassen, da sie bei längerem Erhitzen auf 80—100° zum Theil zersetzt wird. Die Analysen gaben daher stets einen zu geringen Kohlenstoff- und einen zu hohen Wasserstoffgehalt:

I. 0.269 g Substanz gaben 0.681 g Kohlensäure und 0.178 g Wasser.
II. 0.261 g Substanz gaben 0.619 g Kohlensäure und 0.170 g Wasser.
III. 0.232 g Substanz gaben 0.5535 g Kohlensäure und 0.148 g Wasser.

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{20}O_5$
	I.	II.	III.	
C	64.00	64.68	65.07	65.75 pCt.
H	7.36	7.23	7.08	6.85 »

In wasserfreiem Zustande bekamen wir die Säure durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol. Sie zeigte den unveränderten Schmelzpunkt 160°.

0.1365 g Substanz gaben 0.328 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}O_5$
C	65.52	65.75 pCt.
H	7.12	6.85 »

Erhitzt man die Säure mit Phosphorpenta- und -oxychlorid, so geht sie in ein Chlorid über, das aber wegen seiner Zersetzlichkeit weder durch Destillation noch durch Krystallisation in reinem Zustande erhalten werden konnte. Auf Zusatz von Wasser wird die Säure regenerirt.

Die freie Phenacylisoamylmalonsäure wie auch ihr Aether geben in verdünnt alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin in der Wärme digerirt Oxime.

Erhitzt man die Säure mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 200—220°, so entsteht eine sehr beständige, krystallisirte, stickstoffhaltige Substanz von ziemlich complicirter Zusammensetzung, auf welche Mineralsäuren und freies Alkali auch in der Wärme nur langsam einwirken. Wir haben den Körper vorläufig nicht näher untersucht.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es nicht gelungen, die Phenacylisoamylmalonsäure oder die aus dieser entstehende β-Benzoyl-α-isoamylpropionsäure (s. u.) in das erwartete 1-3-Phenylisoamylthiophen überzuführen. Wir erhitzten beide Säuren mit Phosphortrisulfid im Rohr oder unterwarfen das Gemisch der Destillation aus kleinen Retorten. Es entstanden übelriechende, schwefelhaltige Producte, die

aber kein Thiophen enthielten, wie der negative Ausfall der so charakteristischen Farbenreactionen bewies. Auch die Einwirkung von Schwefelbaryum führte nicht zum Ziel.

Das neutrale Kaliumsalz der Phenacylisoamylmalonsäure, erhalten durch Behandlung des Esters mit alkoholischem Kali (s. o.), stellt weisse, glänzende Blättchen dar, die sich sehr leicht in Wasser und heissem Alkohol lösen.

Das saure Ammonsalz, $C_{16}H_{19}O_5 . NH_4$, entsteht durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung der Säure bis zur beginnenden Krystallisation. Es scheidet sich in aus feinen, weissen Nadeln zusammengesetzten Krusten vom Schmelzpunkt 165° ab, die sich in kaltem Wasser mässig leicht lösen.

0.176 g Substanz gaben 7 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom. = 735 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{23}O_5N$
N	4.42	4.39 pCt.

Reduction der Phenacylisoamylmalonsäure.

I. Durch Zinkstaub: Die Säure wurde mit überschüssigem Zinkstaub innig gemischt in einer am offenen Ende knieförmig gebogenen Röhre im Verbrennungsofen erhitzt. Es destillirte ein braunes Oel in die Vorlage über, das bei nochmaliger Destillation von 130—270° überging. Die Hauptmenge siedete von 230—260°. Sie wurde gesondert aufgefangen und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.154 g Substanz gaben 0.486 g Kohlensäure und 0.143 g Wasser.

	Gefunden
C	86.07 pCt.
H	10.32 »

Aus der Analyse geht hervor, dass die Substanz noch sauerstoffhaltig war. Um den offenbar der Hauptmenge nach vorhandenen Kohlenwasserstoff von den sauerstoffhaltigen Beimengungen zu trennen, wurde die Fraction 230—260° mit metallischem Natrium längere Zeit rückfliessend gekocht. Hierbei verharzte ein nicht unbeträchtlicher Theil der Substanz. Nach beendeter Einwirkung unterwarfen wir das von den harzigen Producten abgegossene Oel der Destillation, wobei die Hauptmenge von 245—255° überging. Bei wiederholter Destillation wurde das von 245—255° Uebergehende gesondert aufgefangen. Zu einer genaueren Fractionirung reichte die vorhandene Menge nicht mehr aus. Aus der Analyse ergab sich, dass ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Octylbenzols vorlag, wie ein solches ja auch von vornherein zu erwarten war.

0.153 g Substanz gaben 0.4975 g Kohlensäure und 0.1535 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{22}$
C	88.86	88.42 pCt.
H	11.15	11.58 »

Dem neuen Kohlenwasserstoff kommt jedenfalls folgende Formel zu:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH . (CH_3)_2.$$

Er ist somit isomer mit dem von Schweinitz[1]) dargestellten normalen Octylbenzol. Die Entstehungsweise des Körpers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . C(CO_2H)(CO_2H) . C_5H_{11} + 2H_2 = C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_5H_{11} + 2CO_2 + H_2O.$$

Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff lässt zu wünschen übrig.

Das neue Octylbenzol ist ein farbloses, schwach blau fluorescirendes, leicht bewegliches Oel von aromatischem Geruch, das bei —20° nicht fest wurde.

II. Reduction durch Natriumamalgam: Behandelt man die Phenacylisoamylmalonsäure mit Natriumamalgam, so geht sie unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in β-Phenyl-β-oxy-α-isoamyläthylmalonsäure über:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . C(CO_2H)(CO_2H) . C_5H_{11} + H_2 = CH(C_6H_5)(HO) . CH_2 . C(CO_2H)(CO_2H) . C_5H_{11}$$

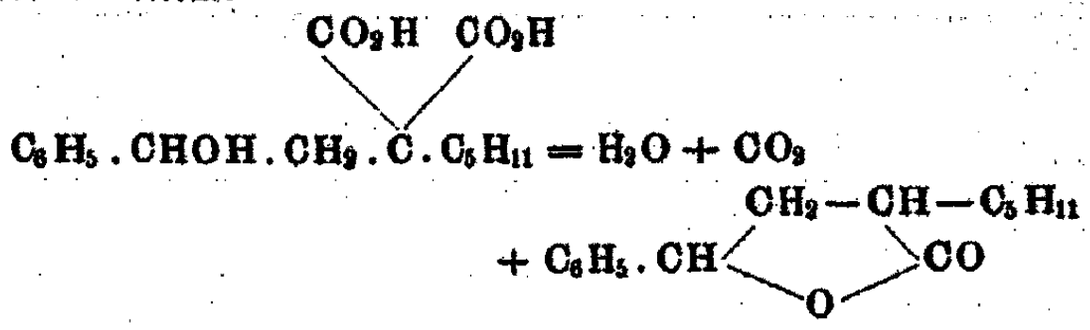
Zur Darstellung der neuen γ-Hydroxysäure wurde die Phenacylisoamylmalonsäure in verdünntem Alkohol gelöst, 4 procentiges Natriumamalgam portionsweise im Ueberschuss eingetragen und durch zeitweiligen Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Reaction der Lösung schwach sauer gehalten. Nach ungefähr 10—12 stündiger Einwirkung wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, der grösste Theil des Alkohols auf dem Wasserbade verjagt, die rückständige Lösung angesäuert und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Der getrocknete ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers das Reductionsproduct in Form eines farblosen, dickflüssigen Oels, das nach längerem Stehen zu einer gummiartigen Masse eintrocknete. Die Säure ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in ätzendem und kohlensaurem Alkali, Aether, Alkohol und Eisessig. Es ist uns nicht gelungen, die neue Verbindung in den krystallinischen Zustand überzuführen. Da sich die Säure auch, selbst im Vacuum, nicht unzersetzt destilliren liess, war eine weitere Reinigung nicht möglich.

0.226 g Substanz gaben 0.5835 g Kohlensäure und 0.166 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_5$
C	64.38	65.30 pCt.
H	8.16	7.48 »

[1]) Diese Berichte XIX, 641.

Erhitzt man die Säure, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure ein bei sehr hoher Temperatur siedendes Oel, das der Hauptmenge nach aus γ-Phenyl-α-isoamylbutyrolacton besteht:



$$C_6H_5.CHOH.CH_2.C(CO_2H)(CO_2H).C_5H_{11} = H_2O + CO_2 + C_6H_5.CH\langle O \rangle CO \; CH_2-CH(C_5H_{11})$$

Die Analyse ergab einen um 2 pCt. zu hohen Kohlenstoffgehalt. Das Lacton, das uns nur in geringer Menge zur Verfügung stand, enthält demnach eine kohlenstoffreichere Substanz beigemengt, wahrscheinlich einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der aus dem Lacton durch Austritt eines weiteren Moleküls Kohlensäure entstanden ist. Das Gemisch destillirt im luftverdünnten Raum (30 mm Druck) bei ungefähr 240°. Es löst sich nur langsam in Kalilauge, wobei ein geringer unlöslicher Rückstand (Kohlenwasserstoff?) bleibt.

0.226 g Substanz gaben 0.66 g Kohlensäure und 0.1855 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2$
C	79.64	77.59 pCt.
H	9.12	8.62 »

Phenacylisoamylessigsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_5H_{11}).CO_2H$, (β-Benzoyl-α-isoamylpropionsäure).

Die Phenacylisoamylmalonsäure spaltet sich, wie schon Eingangs bemerkt, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und Phenacylisoamylessigsäure, die in kleinen Mengen unzersetzt destillirt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer in Ligroïn, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn krystallisirt sie in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 103° schmelzen. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.204 g Substanz gaben 0.549 g Kohlensäure und 0.1455 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_3$
C	73.39	72.58 pCt.
H	7.92	8.06 »

Wird die Säure längere Zeit im Sieden gehalten oder mehrmals destillirt, so verwandelt sie sich in ein hochsiedendes, öliges Lacton (Sdp. 310—320°), das aber einer Analyse zufolge nicht rein ist, sondern noch in geringer Menge ein in Alkali unlösliches Oel enthält.

0.238 g Substanz gaben 0.7037 g Kohlensäure und 0.187 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2$
C	80.62	78.69 pCt.
H	8.72	7.87 »

Das der Hauptmenge nach im Destillationsproducte enthaltene Lacton ist aller Wahrscheinlichkeit nach γ-Phenyl-α-isoamyl-butenyllacton

$C_6H_5.CO.CH_2:CH(C_5H_{11}).CO_2H$

$$= H_2O + C_6H_5.C\begin{<}\begin{matrix}CH-C-C_5H_{11}\\ O\end{matrix}\begin{matrix}\\ CO\end{>}$$

Phenacylisoamylessigsäureäther wurde durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Farbloses, bei 260° siedendes Oel von angenehmem, fruchtähnlichem Geruche.

---

232. Carl Friedheim: Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar vom Verfasser.)

I. Die Wolframvanadate.

Die auf meine Veranlassung unternommene Untersuchung von A. Rosenheim: »Ueber Vanadinwolframsäure« [1]) war von dem Gesichtspunkte aus angestellt worden, dadurch etwas Klarheit in dem verwickelten Gebiet der zahlreichen sogen. complexen anorganischen Verbindungen zu schaffen, dass man nicht, wie bisher in den meisten einschlägigen Untersuchungen, den Schwerpunkt auf die Feststellung der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen verlegt und event. durch Aufstellung mehr oder minder problematischer Constitutionsformeln sich ein Bild von dem Aufbau des Moleküls zu verschaffen versucht, sondern, dass man in erster Linie die bei der Bildung dieser Körper eintretenden Umsetzungen einer Untersuchung zu unterziehen habe, um mit Hülfe der beiden Factoren: Bildungsweise und Zusammensetzung der Verbindungen, neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung derselben zu gewinnen. —

Eine ziemlich allgemeine Methode der Darstellung der complexen Verbindungen ist die Einwirkung einer Säure auf das Salz einer

---

[1]) Dissertation, Berlin 1888. Im Auszuge Ann. Chem. Pharm. 251, 197.

anderen Säure. So entstehen die Kieselwolframiate Marignac's [1]) aus Kieselsäure, die Phosphorwolframiate Scheibler's [2]) aus Phosphorsäure und Wolframiaten, Bildungsweisen, die sich vollständig mit denen der sauren Salze vergleichen lassen, z. B. mit denen der sauren Wolframiate (Parawolframiate) und Metawolframiate aus Salpetersäure oder Salzsäure und normalen oder sauren Wolframiaten.

Wie hier neben dem sauren Salze das Nitrat oder Chlorid der betreffenden Base entsteht, musste auch bei der Bildung complexer Salze, z. B. der Einwirkung von Kieselsäure auf normales wolframsaures Natron zunächst ein Silicat des Natriums und saures Wolframiat entstehen und beide im weiteren Verlauf der Reaction entweder unter Bildung des complexen Salzes auf einander einwirken, oder es mussten ausser dem complexen Salze noch ein oder mehrere saure Salze gebildet werden.

Geht man nun bei derartigen Untersuchungen von zwei Säuren aus, die beide ausser normalen Salzen saure Salze zu bilden im Stande sind, lässt man z. B. Vanadinsäure einmal auf normale, dann auf saure, schliesslich auf metawolframsaure Salze einwirken, so muss man, wenn die obige Ueberlegung richtig ist, zu ganz verschiedenen Endproducten gelangen, denn die sich bildenden Zwischenproducte müssen ja verschiedene sein, und weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage müssen dadurch gewonnen werden, dass man die so erhaltenen Resultate mit denen vergleicht, die erhalten werden, wenn man umgekehrt verfährt, d. h. auf normale oder saure Vanadate Wolframsäure einwirken lässt.

Diese Methode der Untersuchung wird sich zwar überall, aber am leichtesten dann anwenden lassen, wenn die beiden Säuren unlöslich, die Salze derselben jedoch löslich und die verschiedenen Sättigungsstufen derselben gut untersucht sind, was bei dem angeführten Beispiel zutrifft.

Rosenheim hat nun die Einwirkung des Vanadinsäurehydrats auf Parawolframiate [3]) (Verhältniss von Base zu Säure wie 5 : 12) untersucht, hat aber hierbei nur die Natur des einen der entstehenden Producte mit Sicherheit feststellen können.

Einwirkung von Vanadinsäure auf parawolframsaures Natron.

Beim Kochen der Lösungen des parawolframsauren Natrons, Kalis oder Ammons mit durch Fällen von normalem Ammonvanadat mittels Salpetersäure erhaltenem Hydrat löst sich dieses unter Gelb-

---

[1]) Ann. chim. phys., IV. Serie, III, 1.

[2]) Diese Berichte V, 801.

[3]) Paratungstate Marignac's und Laurent's; es wird hier der obigen Formel vor der mit dem Verhältniss 3 : 7 der Vorzug gegeben.

färbung der Lösung bis zu einem bestimmten Punkte auf, und es können dann durch Verdunsten z. Th. ausgezeichnet gut krystallisirte gelbrothe Salze, denen von Rosenheim die allgemeine Formel $8R_2O$, $16WO_3$, $4V_2O_5$, xH_2O ($x = 57$, 33 und 13), oder $8R_2O$, $16WO_3$, $4V_2O_5$, $9H_2O + (x-9)$ aq gegeben wurde, erhalten werden.

Ausser diesen Verbindungen wurde stets das Auftreten eines in der Mutterlauge verbleibenden tiefgranatroth gefärbten Productes beobachtet, welches jedoch nur in so kleinen Mengen erhalten wurde, dass sich dessen Analyse nicht ermöglichen liess — und doch muss es nach dem Vorausgeschickten darauf ankommen, die Beschaffenheit dieses Productes zu ermitteln. Braucht man doch nur die Formel des angewendeten Salzes mit der von Rosenheim aufgestellten zu vergleichen — in dem Parawolframiat ist das Verhältniss von Base zu Wolframsäure wie 1 : 2,4, in dem Rosenheim'schen Salz wie 1 : 2 —, um zu erkennen, dass ausser diesem sich noch ein anderes Salz oder deren mehrere gebildet haben mussten.

Um dasselbe zu erhalten, wurde der von Rosenheim befolgte Weg der Darstellung eingeschlagen, nur wurde an Stelle des schwer in genügender Menge und frei von verunreinigenden Salzen zu erhaltenden Hydrats der Vanadinsäure das Anhydrid derselben angewendet, welches sich ebenfalls leicht beim Kochen umsetzt, ein Verhalten, welches die Darstellung grösserer Mengen des Salzes wesentlich erleichtert, uns damals aber leider noch unbekannt war.

Die Säure darf zu diesem Zweck nicht geschmolzen und muss völlig frei von niederen Oxyden, die sich auch mit Wolframiaten umsetzen würden [1]), sein. Man erhält sie durch Abrösten des Ammonvanadats in einem Muffelofen unter Luftzutritt, bis das durch niedere Oxyde anfänglich schwarz gefärbte Product — eine Folge der reducirenden Einwirkung des Ammoniaks auf die Vanadinsäure — zimmtbraun gefärbt ist, darauf folgendes mehrmals wiederholtes Durcharbeiten des Pulvers mit concentrirter reiner Salpetersäure und abermaliges Abrösten, bis eine grössere Menge des erhaltenen Körpers bei längerem Stehen mit Ammoniak unter Luftabschluss eine farblose Lösung giebt: niedere Oxyde würden zunächst als schwarzes Pulver zurückbleiben, schliesslich die Lösung schmutzig grün färben [2]).

Die Einwirkung des so dargestellten Anhydrids auf das Parawolframiat verläuft genau so, wie dies von Rosenheim angegeben wurde: Es tritt beim ersten Zusatz von Vanadinsäure Gelbfärbung der Lösung ein, und aus der schliesslich tief orangeroth gefärbten

---

[1]) Die Reindarstellung des Natriumparawolframiats s. bei Rosenheim, S. 209.

[2]) S. darüber Gibbs', Ann. Chem. Journ. VII, 220 (Phospho-vanadico-vanadates).

Lösung scheiden sich, nachdem die überschüssige Säure durch Filtration getrennt worden ist, in verschiedenen Anschüssen zuerst orangerothe, dann etwas dunkler gefärbte Krystalle aus, welche letzteren jedoch beim Umkrystallisiren ebenfalls die helle Farbe der ersten Anschüsse annehmen. Die syrupöse, schmierige Mutterlauge ist tiefroth, fast schwarz gefärbt, nimmt beim Verdünnen einen rothbraunen Ton an und giebt nur undeutlich krystallisirte Massen, die nicht gehörig gereinigt werden können.

Rosenheim findet für sein Natronsalz die Zusammensetzung

$$2Na_2O, 4WO_3, V_2O_5 + 14^1/_4 H_2O,$$

die er dem $^1/_4$ Molekül Wasser zu Liebe schreibt:

$$8Na_2O, 16WO_3, 4V_2O_5 + 57H_2O;$$

	Berechnet		Gefunden			Mittel	
$8Na_2O$	8.32		8.07	8.24	—	8.16	
$16WO_3$	62.24	[1]) 74.47	—	—	—	61.84	74.05
$4V_2O_5$	12.23		12.10	12.39	12.13	12.21	
$57H_2O$	17.21		17.31	17.32	17.32	17.32	
	100.00					99.53	

Von diesen 57 aq entweichen 48 beim Erhitzen bis auf 120°, der Rest erst allmählich bis auf 300°, was zur Annahme von $2^1/_4$ bezw. 9 Molekülen Constitutionswasser führt, also als Formel

$$8Na_2O, 16WO_3, 4V_2O_5, 9H_2O + 48aq$$

ergiebt.

Die grösseren Mengen des von mir gewonnenen Materials, die ein wiederholtes Umkrystallisiren ermöglichen, und die Anwendung der von mir angegebenen Methode der Analyse [2]) gestatteten, absolut zuverlässige Resultate zu erhalten, und ergaben Werthe, die besser für die Formel

$$2Na_2O, 4WO_3, V_2O_5 + 14H_2O$$

stimmen.

	Berechnet		Gefunden			Rosenheim im Mittel
$2Na_2O$	124	8.34	8.38	8.35	8.41	8.16
$4WO_3$	928	62.43	62.48	62.50	62.47	61.84
V_2O_5	182.4	12.27	12.25	12.30	12.19	12.21
$14H_2O$	252	16.95	17.00	17.04	16.98	17.32
	1486.4	99.99	100.11	100.19	100.05	99.53

Auch bei einem Vergleich der von Rosenheim gefundenen Werthe mit denen, die der zweiten Formel entsprechen, ist ersicht-

---

[1]) Sämmtliche WO_3-Bestimmungen aus der Differenz.

[2]) Diese Berichte XXIII, 353.

lich, dass dieselben sich derselben nähern. Seine Krystalle haben zweifelsohne mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten — sie verwitterten oberflächlich sehr schnell an der Luft und verloren ihren Glanz, was bei den meinigen nicht eintritt — und unter Zugrundelegung seiner Constitutionswasserbestimmung, die bestätigt werden konnte, würde die Formel sich wesentlich zu

$$2Na_2O, 4WO_3, V_2O_5, 2H_2O + 12\ aq$$

vereinfachen. Zerlegt man sich dieselbe in $Na_2O, 4WO_3 + Na_2O, V_2O_5$, so könnte man somit das erhaltene Product als Doppelsalz von Natriummetawolframiat oder -tetrawolframiat und normalem Vanadat ansehen, eine Ausnahme, die jedoch, wie weiter unten erläutert werden wird, total unzulässig ist. —

Um die Natur des zweiten bei der Einwirkung der Vanadinsäure auf das Parawolframiat entstehenden Productes festzustellen, blieben zwei Wege offen: Entweder man arbeitet mit gewogenen Mengen des Salzes und der Säuren und ermittelt so den quantitativen Verlauf der Reaction und durch Vergleich mit der Zusammensetzung des Rosenheim'schen Salzes die Natur des in der Mutterlauge verbleibenden Körpers, oder man stellt direct das Verhältniss von $Na_2O : WO_3 : V_2O_5$ in der Mutterlauge fest.

Es wurde zunächst der erstere Weg eingeschlagen: In eine gewogene Menge Natriumparawolframiat, in Wasser gelöst, wurde allmählich eine gewogene Menge Vanadinsäure eingetragen, bis ein geringer Rest ungelöst blieb, derselbe abfiltrirt, ausgewaschen und von der angewendeten Totalmenge abgezogen.

So ergab sich, dass auf 1 Molekül Parawolframiat genau 2 Moleküle Vanadinsäure verbraucht werden. In der Lösung sind also enthalten:

$$5Na_2O, 12WO_3, 2V_2O_5,$$

d. h. entweder

$$1\ \text{Molekül}\ 2Na_2O, 4WO_3, V_2O_5,$$

und in der Mutterlauge ein zweites Salz von der Zusammensetzung

$$3Na_2O, 8WO_3, V_2O_5,$$

oder — und damit stimmt die quantitativ ermittelte Ausbeute an Rosenheim's Salz annähernd überein — es krystallisiren 2 Moleküle desselben aus =

$$4Na_2O, 8WO_3, 2V_2O_5,$$

und in der Mutterlauge bleibt

$$Na_2O, 4WO_3,$$

d. h. Natriummetawolframiat.

Somit würde, wie Eingangs erwähnt, die Einwirkung der Vanadinsäure auf Parawolframiat genau so verlaufen wie z. B. die von Salzsäure auf dasselbe.

Wie in letzterem Fall entsteht nach der Gleichung

$$5R_2O, 12WO_3 + 4HCl = 3(R_2O, 4WO_3) + 4RCl$$

Metawolframiat und Chlorid, bildet sich in ersterem aus

$$5Na_2O, 12WO_3 + 2V_2O_5 = 3(Na_2O, 4WO_3) + 2(Na_2O, V_2O_5)$$

Metawolframiat und Vanadat, aber 2 Molekule des entstehenden Metawolframiats vereinigten sich mit 2 Molekülen Vanadat zu 2 Molekülen des Salzes

$$2Na_2O, 4WO_3, V_2O_5,$$

welches demgemäss kein sogen. complexes Salz einer »Vanadinwolframsäure«, sondern ein Doppelsalz, metawolframvanadinsaures Natron wäre. —

Aber auch eine andere Auslegung ist bei der gegenseitigen Einwirkung dieser Mengen beider Körper möglich: Man kann sich vorstellen, dass zunächst aus 1 Molekül Parawolframiat und 6 Molekülen Vanadinsäure entstehen nach der Gleichung

$$5Na_2O, 12WO_3 + 6V_2O_5 = 3(Na_2O, 4WO_3) + 2(Na_2O, 3V_2O_5)$$

3 Moleküle Metawolframiat und 2 Moleküle Natriumtrivanadat, und dass die letzteren sich nach der Gleichung

$$2(5Na_2O, 12WO_3) + 2(Na_2O, 3V_2O_5) = 2(6Na_2O, 12WO_3, 3V_2O_5)$$

mit zwei weiteren Molekülen des Parasalzes zu 2 Molekülen eines Doppelsalzes von Natriumparawolframiat und Natriumtrivanadat vereinigen würden, so dass das Endresultat ausgedrückt würde durch:

$$3(5Na_2O, 12WO_3) + 6V_2O_5 = 2(6Na_2O, 12WO_3, 3V_2O_5) + 3(Na_2O, 4WO_3)^1).$$

Welche von beiden Auffassungen die berechtigtere ist, muss sich an der Hand der Reactionen der Verbindung feststellen lassen und zwar dienen nun zur Beurtheilung der Zusammensetzung des Salzes die folgenden Punkte:

Die Metawolframiate unterscheiden sich dadurch charakteristisch von den übrigen wolframsauren Salzen, dass sie nicht durch Chlorwasserstoffsäure, Baryumchlorid und Silbernitrat unter Abscheidung von Wolframsäure, bezw. Baryum- oder Silberwolframiat zersetzt werden, dass sie ferner beim Glühen schwer schmelzen und sich in, nur bei lange Zeit fortgesetztem Kochen mit Wasser unter Zersetzung

---

[1]) Es ist selbstverständlich, dass die Gleichung

$$5Na_2O, 12WO_3 + 3V_2O_5 = 3(Na_2O, 4WO_3) + Na_2O, 3V_2O_5$$

nur das schliesslich eingetretene Endresultat der gegenseitigen Zersetzung darstellen soll: Zuerst muss hier $Na_2V_2O_6$ entstehen, welches sich mit dem weniger basischen Wolframiat umsetzt u. s. f., bis schliesslich beide durch obige Gleichung bezeichneten Componenten gebildet sind. Das Gleiche gilt von den anderen gegebenen Umsetzungen.

in Lösung gehendes Tetrawolframiat umlagern[1]), während die parawolframsauren Alkalisalze sich beim Schmelzen in unlösliches Tetrawolframiat und in einen beim Behandeln mit Wasser sofort in Lösung gehenden, durch Säuren fällbaren Antheil verwandeln. Die Metawolframiate sind ungemein lösliche Verbindungen, während die Parawolframiate gut krystallisiren, zum Theil sehr schwer löslich, wie das Kalium- und Ammoniumsalz, sind.

Nun wird die vorliegende Verbindung durch Säuren sofort in der Kälte unter Abscheidung von fast sämmtlicher Wolframsäure zerlegt, beim Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure fällt die Wolframsäure ebenso quantitativ aus, wie bei gleicher Behandlung wolframsaurer Salze — allerdings ist sie in diesem Falle durch Vanadinsäure verunreinigt: auch Vanadate zersetzen sich ja mit Säuren unter Abscheidung derselben.

Schmilzt man die Verbindung und laugt den Rückstand, eine tiefdunkelrothe Schmelze, mit Wasser aus, so bildet sich eine intensiv gelbroth gefärbte Lösung und ein durch Vanadinsäure verunreinigter Rückstand von Tetrawolframiat.

Erstere enthält Wolframsäure und wird durch Säuren, Baryumchlorid und Silbernitrat zersetzt, letzterer ist zuerst so gut wie unlöslich in Wasser und zersetzt sich erst bei anhaltendem Kochen.

Die den parawolframsauren Salzen charakteristischen Reactionen werden also erhalten, dagegen bleibt eine andere aus: die wässerige Lösung der Verbindung wird nicht durch Baryumchlorid und Silbernitrat gefällt, sondern giebt mit Lösungen des ersteren beim Verdampfen das entsprechende Barytsalz, mit Silbernitrat, wenn verdünnt, zuerst keine Fällung, sondern eine röthlich gefärbte Lösung und nach einiger Zeit eine prachtvoll purpurrothe krystallisirte Verbindung des entsprechenden Silbersalzes, wenn concentrirt, sofort einen rothen krystallisirten Niederschlag desselben Salzes. Spricht also das zuerst angeführte Verhalten gegen Säuren und beim Schmelzen dafür, dass in dem Körper Natriumparawolframiat vorhanden ist, welche Annahme noch dadurch unterstützt wird, dass das Silbersalz schwer löslich ist, so spricht die Löslichkeit des Barytsalzes dagegen. Dagegen spricht ferner der Umstand, dass Natriumtrivanadat ein so gut wie unlösliches, normales Natriumvanadat dagegen ein ungemein lösliches Salz ist und die Unmöglichkeit, das Salz durch Kochen mit Wolframsäure in Metawolframiat zu verwandeln.

---

[1]) Vergl. Dissertation des Verfassers: Ueber die Constitution der Metawolframsäure und ihrer Salze, Berlin 1881.

G. v. Knorre, Beiträge zur Kenntniss der Wolframverbindungen. Journ. für prakt. Chem. 27, 49—98.

Nun besitzen jedoch Doppelsalze so oft von denen ihrer Componenten abweichende Eigenschaften — es sei nur daran erinnert, dass in den Doppelsalzen der Magnesia, z. B. im Ammonium-Magnesiumsulfat, die Magnesia durch Ammoniak nicht fällbar ist, während dies beim Magnesiumsulfat z. Th. der Fall ist — und die Löslichkeit der Doppelsalze unterscheidet sich oft so wesentlich von der ihrer Componenten — Queckeilberchlorid ist schwer löslich, Queckeilberchloridchlorammonium leicht löslich, Bleihyposulfit ist vollständig unlöslich, die Doppelsalze desselben mit unterschwefligsauren Alkalien so löslich, dass sie nur schwer krystallisiren — dass das Ausbleiben der für die Parawolframiate characteristischen Reactionen — die Nichtfällbarkeit durch Baryumchlorid, die Leichtlöslichkeit der Verbindung gegenüber der Schwerlöslichkeit des Natriumtrivanadats und die Nichtzersetzbarkeit durch Wolframsäure — verschwindet gegenüber dem Ausbleiben aller für die Metawolframiate charakteristischen Reactionen und somit die Auffassung des Salzes, die durch die Formel

$$6Na_2O, 12WO_3, 3V_2O_5 = 5Na_2O, 12WO_3 + Na_2O, 3V_2O_5$$

ausgedrückt wird, ihre Berechtigung hat: Der Körper ist ein Doppelsalz von Natriumparawolframiat und Natriumtrivanadat.

Die Richtigkeit dieser Auffassung kann noch eine weitere Bestätigung erhalten in der

Synthese der Verbindung aus ihren Componenten.

Ist das Salz eine Doppelverbindung von Natriumparawolframiat und Natriumtrivanadat, so muss es sich, wenn man beide Componenten in molecularen Mengen zusammenbringt, darstellen lassen; ist es ein Doppelsalz von Natriummetawolframiat und normalem Vanadat, so muss es aus molecularen Mengen dieser erhalten werden.

Synthese des Rosenheim'schen Salzes aus Natriumparawolframiat und Natriumtrivanadat.

Das Natriumtrivanadat kann als schwer lösliches, gelbes, wasserfreies Pulver ähnlich dem von Rammelsberg[1]) und Norblad[2]) beschriebenen Kali- und Ammoniumsalz aus einem grossen Ueberschuss von Essigsäure und normalem Natriumvanadat erhalten werden. Kocht man 1 Molekül des so erhaltenen Productes mit 1 Molekül Natriumparawolframiat, so geht das erstere alsbald vollständig in

---

[1]) C. Rammelsberg, Beiträge zur Kenntniss der vanadinsauren und phosphorsauren Salze. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, 1883, 3.

[2]) Norblad, Bidrag till kännedomen om Vanadiums Amfidsalter, Upsala, Universitets Årsskrift, 1873.

Lösung, und aus der gelbgefärbten Lauge krystallisirt einzig und allein bis zum letzten Tropfen der Mutterlauge das Rosenheim'sche Salz. Man hat aber nicht nöthig, das schwer in grösseren Quantitäten und frei von sich gleichzeitig ausscheidender Vanadinsäure zu erhaltende Trivanadat rein darzustellen: Lässt man 1 Molekül Natriumparawolframiat, 1 Molekül Natriumcarbonat und 3 Moleküle Vanadinsäure in wässeriger Lösung aufeinander einwirken, oder kocht man zunächst zwei der Componenten mit einander und fügt zur so erhaltenen Lösung — wenn Parawolframiat und Carbonat zunächst angewendet wurden — oder zu dem Gemenge von Vanadinsäure mit saurem Natriumvanadat — wenn die anderen beiden gewählt wurden — die dritte Componente hinzu, so erhält man gleichfalls nur das Rosenheim'sche Salz.

Als fernere Synthese sei noch angeführt, dass sich dasselbe ohne Bildung von Nebenproducten auch darstellen lässt, wenn man

5 Mol. Na_2WO_4, 7 Mol. WO_3, 1 Mol. Na_2CO_3 und 3 Mol. V_2O_5

oder 6 Mol. Na_2CO_3, 12 Mol. WO_3 und 3 Mol. V_2O_5

auf einander einwirken lässt [1]).

Nachdem so gezeigt ist, dass sich das Doppelsalz direct aus den Componenten oder aus den Bestandtheilen derselben unter den verschiedensten Bedingungen darstellen lässt, bleibt nun übrig, die

Synthese des Rosenheim'schen Salzes aus Metawolframiat und normalem Vanadat

zu versuchen.

Zunächst ist — und dieser Umstand sei erst an dieser Stelle nachgetragen — noch ein Punkt hervorzuheben, der gegen die Auffassung als Doppelsalz von obiger Zusammensetzung spricht: Metawolframiate und normale Vanadate sind farblose Verbindungen, während die vorliegende Verbindung gelb gefärbt ist.

Bringt man moleculare Mengen beider Salze in wässriger Lösung zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst schwach gelblich, um bei anhaltendem Kochen intensiv roth, in der Farbe vollständig abweichend von der orangerothen Lösung des Rosenheim'schen Salzes zu werden. Beim Verdampfen der Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure werden mehrere Salze erhalten: zunächst ein prächtig feuerroth gefärbtes neues Natronsalz, welches Vanadinsäure und Wolframsäure enthält, sodann ein in Nadeln krystallisirendes, in Folge anhaftender Mutterlauge äusserst schwach gelb gefärbtes Natronsalz, welches nur Wolframsäure enthält, ferner das Rosenheim'sche

---

[1]) Man muss hierbei Wolframsäurehydrat von bekanntem Wassergehalt anwenden, da sich geglühte Wolframsäure nicht oder unvollständig löst.

Salz und mehrere andere, später zu beschreibende, Producte. Der Vorgang bei der Einwirkung beider Salze ist also ein äusserst verwickelter.

Werfen wir zunächst einen Blick auf den Verlauf der Reaction, die beim Zusammenbringen beider Componenten eintreten muss! Die sich allmählich verstärkende Gelbfärbung der Lösung giebt einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung desselben: während normale Vanadate ungefärbt sind, haben die sauren Vanadate eine gelbe Farbe. Die beim Zusammenbringen beider Componenten eintretende Färbung ist bedingt durch Entstehung eines sauren Vanadats. Das Metawolframiat (4fach saures Salz) entzieht dem normalen Vanadat Basis, es verwandelt sich selbst in ein weniger saures Wolframiat und führt das Vanadat in ein saures Salz über, bis schliesslich derartige Producte entstanden sind, dass beide Salze nicht mehr auf einander einwirken, neben einander existiren können.

Fassen wir die in wässriger Lösung bis jetzt mit Sicherheit als existenzfähig erkannten Wolframiate ins Auge, so sind dies das normale, das Parawolframiat und das Metawolframiat. Die Möglichkeit, dass das Metawolframiat in normales übergeht, dass also z. B. aus

$$1\ \text{Mol.}\ 1\,Na_2O, 4\,WO_3 + x\ \text{Mol.}\ 1\,Na_2O, 1\,V_2O_5$$

würden

$$4\ \text{Mol.}\ 1\,Na_2O, 1\,WO_3 + [x-3]\ \text{Mol.}\ Na_2O, x\,V_2O_5,$$

ist ausgeschlossen, denn wie oben nachgewiesen wurde, dass saure Wolframiate nicht neben normalen Vanadaten unzersetzt existiren können, so gilt dies auch für normale Wolframiate neben sauren Vanadaten. Giebt man z. B. zur intensiv rothgelb gefärbten Lösung des Natriumsesquivanadats ($2\,Na_2O, 3\,V_2O_5$) eine Lösung von normalem Wolframiat, so tritt sofort eine geringe, nach dem Kochen und Erkalten eine intensive Farbenänderung ein. Die Salze haben sich in weniger saures Vanadat und saureres Wolframiat umgesetzt. Als einzige beständige Zwischenstufe bliebe vorläufig also nur das Natriumparawolframiat übrig. Es würde also aus

$$3(1\,Na_2O, 4\,WO_3)\ \text{und}\ 3(Na_2O, V_2O_5)$$

gebildet werden:

$$5\,Na_2O, 12\,WO_3\ \text{und}\ 1\,Na_2O, 3\,V_2O_5.$$

Würde sich jedoch nur dieses eine Product bilden, so wäre die Möglichkeit, dass eine directe Vereinigung beider Componenten ohne gegenseitige Umsetzung und nur unter Gelbfärbung der Verbindung eintritt, immer noch offen, aber es entstehen, wie bereits erwähnt, ausser demselben noch eine ganze Reihe anderer Körper, unter denen sich das bisher nur auf trockenem Wege dargestellte Natriumdiwolframiat [1]) isoliren lässt, ein Beweis, dass die Reaction in dem ange-

[1]) S. v. Knorre, a. a. O.

deuteten Sinne — Uebergang in ein weniger saures Wolframiat — verläuft. Auf die hierbei entstehenden Producte soll weiter unten eingegangen werden. —

Die Natur des ersten bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf Natriumparawolframiat entstehenden Productes wäre somit festgestellt und wir haben uns nunmehr mit der

Zusammensetzung des zweiten Salzes, welches bei der Darstellung des Rosenheim'schen Salzes auftritt

zu beschäftigen.

Nach dem quantitativen Verlauf der Reaction soll hierbei Natriummetawolframiat entstehen. Dieses ist farblos, während die Mutterlauge dunkelroth gefärbt ist. Allerdings lässt sich aus derselben nicht sämmtliches Rosenheim'sche Salz entfernen: Versetzt man die verdünnte Lösung mit Silbernitrat, so erhält man nach einiger Zeit neben geringen Mengen eines braungelben Niederschlages noch die charakteristischen Krystalle des Rosenheim'schen Salzes, aber die von diesem abgegossene Lösung bleibt auch dann noch stets braunroth gefärbt und enthält noch beträchtliche Mengen von Vanadinsäure, neben durch Salpetersäure nicht fällbarer Wolframsäure, kann also nicht reines metawolframsaures Salz sein. Giebt man zur Lösung des zweiten Productes Chlorwasserstoffsäure, so erhält man nur eine geringe Wolframsäurefällung — aus dem vorhandenen Rosenheim'schen Salz entstanden —; filtrirt man dieselbe ab und kocht das Filtrat anhaltend, so scheiden sich beträchtliche Mengen Wolframsäure aus, ein Beweis, dass Natriummetawolframiat in der Lösung vorhanden war, denn Metawolframiate werden erst bei anhaltendem Kochen mit Säuren unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzt. Kocht man die ursprüngliche Lösung des Natronsalzes mit einem Alkali, so entfärbt sie sich und wird beim Uebersättigen mit Säuren nun sofort gefällt, ein zweiter Beweis für die Anwesenheit des Metawolframiats, denn dieses wird durch Zuführung von Alkali in gewöhnliches, durch Säuren sofort fällbares Salz umgewandelt.

In der Mutterlauge ist also sicher Metawolframiat vorhanden, wegen der enormen Löslichkeit des Natronsalzes [1]) jedoch nicht als solches zu isoliren. Dies gelingt jedoch durch Ueberführung in das schwerer lösliche Barytsalz. Versetzt man die verdünnte Lösung des Rückstandes mit kalt gesättigter überschüssiger Baryumchloridlösung und lässt über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten, so erhält man aus der gelbrothen klaren Lösung zunächst geringe Mengen des Rosenheim'schen Barytsalzes, darauf in grösseren Mengen ein an-

[1]) Die Lösung des reinen Salzes lässt sich bis zum Vol.-Gew. 2.8 eindampfen, ohne zu krystallisiren.

scheinend in Quadratoctaëdern krystallisirendes, dem Baryummetawolframiat sehr ähnliches, jedoch prächtig rubinrothes Barytsalz, welches in wässriger Lösung durch Säuren erst nach längerem Kochen unter Abscheidung von Wolframsäure gefällt wird, mit Silbernitrat anfänglich keine Fällung, später eine flockige Trübung giebt, durch Alkalien unter Abscheidung eines weissen voluminösen Niederschlages — Baryumwolframiat — zersetzt wird, also alle Reactionen des Baryummetawolframiats zeigt. Schliesslich bilden sich neben Flocken von Baryumparawolframiat Krystalle von reinem Baryummetawolframiat.

Die Rothfärbung der ersten Anschüsse ist jedoch nicht etwa durch eingeschlossene Verunreinigungen bedingt. Das Salz ist ein Doppelsalz von Baryummetawolframiat und Baryumtrivanadat von der Zusammensetzung

$$3(BaO, 4WO_3) + BaO, 3V_2O_5 + 30\,aq.$$

In der Lösung muss also entweder das entsprechende Natronsalz ursprünglich vorhanden gewesen, d. h. ein Theil des bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf Natriumparawolframiat entstehenden Rosenheim'schen Salzes durch das gleichzeitig gebildete Natriummetawolframiat zersetzt worden sein,

$$(5Na_2O, 12WO_3 + Na_2O, 3V_2O_5) + 3(Na_2O, 4WO_3)$$
$$= [3(Na_2O, 4WO_3) + Na_2O, 3V_2O_5] + 5Na_2O, 12WO_3,$$

oder es ist reines Natriummetawolframiat zugegen gewesen und erst bei der Umsetzung mit Baryumchlorid in Folge secundärer Zersetzungen das Barytsalz von obiger Zusammensetzung gebildet worden. Die erstere Annahme ist die richtige: Einmal spricht dafür die dunkelrothe Färbung der Mutterlauge und dann die folgenden Versuche: Versetzt man eine Lösung des Rosenheim'schen Salzes mit überschüssigem Natriummetawolframiat, kocht anhaltend und verdunstet die Lösung, so erhält man etwas parawolframsaures Salz und eine dunkelrothe Mutterlauge, welche mit Baryumchlorid zuerst die rothen, dann ungefärbten Krystalle des reinen Metasalzes giebt und sich in allen übrigen Reactionen wie die bei der Darstellung des Salzes entstehende Mutterlauge verhält.

Auch der mögliche zweite, eingangs erwähnte Weg beweist die Anwesenheit von Metawolframiat in der Mutterlauge: Analysirt man die verdünnte Lösung, so findet man das Verhältniss von $Na_2O : WO_3$ stets annähernd wie 1 : 3 und nicht wie 1 : 2, wie in dem Rosenheim'schen Salz.

Eine Synthese der Natriumverbindung ist dadurch zu bewerkstelligen, dass man einen Ueberschuss von Natriummetawolframiat mit einer, mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung von Natrium-

sesquivanadat eindampft. Es scheiden sich aus der syrupösen Lösung zuerst Natriumacetat, dann das rothe Metasalz ab. —

Die Reaction zwischen Natriumparawolframiat und Vanadinsäure verläuft demgemäss wie folgt: Nach der Gleichung

$$3(5\,Na_2O, 12\,WO_3) + 6\,V_2O_5 = 2(5Na_2O, 12\,WO_3 + Na_2O, 3\,V_2O_5) + 3(Na_2O, 4\,WO_3)$$

entsteht metawolframsaures Alkali und das Natriumparawolframtrivanadat, von dem jedoch ein geringer Theil beim Concentriren der Lösung in Folge secundärer Zersetzung unter Rückbildung des parawolframsauren Salzes durch das Metawolframiat in Natriummetawolframtrivanadat nach der Gleichung

$$(5Na_2O, 12\,WO_3 + Na_2O, 3\,V_2O_5) + 3(Na_2O, 4\,WO_3) = 3(Na_2O, 4\,WO_3 + Na_2O, 3\,V_2O_5) + 5\,Na_2O, 12\,WO_3$$

übergeführt wird.

Die Bildung des Rosenheim'schen Salzes, seine Synthese und seine Reactionen berechtigen somit durchaus zu der Annahme, dass dasselbe ein Doppelsalz und nicht das Salz einer complexen Wolframvanadinsäure ist.

Auch das Studium der

Einwirkung von Vanadinsäure auf andere Parawolframiate

führt zu denselben Schlüssen.

Kaliumparawolframiat und Vanadinsäure.

Es liess sich von vornherein erwarten, dass hierbei das zweite Reactionsproduct isolirt werden könnte, da das Kaliummetawolframiat schwerer löslich ist, als das entsprechende Natronsalz.

Kocht man das äusserst schwer lösliche Kaliumparawolframiat mit Vanadinsäure — das erstere braucht zu diesem Zweck nur in Wasser suspendirt, nicht darin gelöst zu sein, was zur Anwendung sehr stark verdünnter Lösungen führen würde — so tritt alsbald vollständige Lösung unter immer stärker werdender Gelbfärbung ein.

Es wurden hierbei wieder verbraucht auf 1 Molekül des Kaliumsalzes 2.03 Moleküle Vanadinsäure. Die verdünnte Lösung zeigt auch in diesem Falle die Reactionen eines Gemenges von Metawolframiat und Kaliumwolframtrivanadat. Sie giebt mit Silbernitrat auch nach längerem Stehen nur das charakteristische Rosenheim'sche Silbersalz ohne Ausscheidung eines flockigen Niederschlages.

Die über Schwefelsäure eingeengte Lösung färbt sich bald dunkler und giebt zunächst mehrere Anschüsse des Rosenheim'schen Kaliumsalzes, sodann mit Silbernitrat eine geringe Trübung und Krystalle, die wieder dunkler gefärbt sind als die ersteren, aber beim Umkry-

stallisiren unter Zurücklassung einer dunkelrothen Mutterlauge sich hellroth färben und die Zusammensetzung

$2K_2O, 4WO_3, V_2O_5 + 8H_2O$ oder $6K_2O, 12WO_3, 3V_2O_5 + 24H_2O$ [1])

haben.

Die bei weitem dunkler gefärbte Mutterlauge giebt mit Silbernitrat neben Rosenheim'schem Silbersalz eine starke flockige Fällung und lässt bereits bei mässiger Concentration eine grössere Menge des octaëdrischen Kaliumsalzes sich ausscheiden, dessen Analyse zu der dem Natriumsalze entsprechenden Formel

$$4K_2O, 12WO_3, 3V_2O_5 + 30H_2O$$

führt.

Beim weiteren Concentriren werden schliesslich geringe Mengen fast reinen, nur durch Spuren von Vanadinsäure gelb gefärbten Kaliummetawolframiats erhalten, und die Endmutterlauge giebt auch hier beim Zersetzen mit Baryumchlorid neben Baryummetawolframiat das Parawolframiat.

Die Ergebnisse entsprechen also vollständig denen, die bei der Darstellung des Natronsalzes gefunden wurden. Wie dort, bildet sich ursprünglich ein Gemenge von Rosenheim'schem Kalisalz und Kaliummetawolframiat, welches keine Fällung mit Silbernitrat giebt. Da aber das letztere schwerer löslich ist, als das entsprechende Natronsalz, so tritt beim Concentriren der beide Salze enthaltenden Lösung bereits früher eine Umsetzung ein und es werden grössere Mengen des octaëdrischen Salzes gebildet. Die geringe Menge des in der verdünnten ursprünglichen Lösung mit Silbernitrat erhaltenen Niederschlages von Silberparawolframiat lässt sogar darauf schliessen, dass bereits in dieser von Anfang an das octaëdrische Salz gebildet gewesen, dass es also bereits beim Kochen des Kaliumparawolframiats und der Vanadinsäure entstanden ist. Darauf lässt auch der etwas grössere Verbrauch an Vanadinsäure schliessen. Das durch die Einwirkung des Metawolframiats auf das Rosenheim'sche Salz frei gemachte parawolframsaure Salz ist durch denselben wieder in das Rosenheim'sche Salz verwandelt worden.

Beim Kochen ganz concentrirter Lösungen der beiden Salze werden auch hier weit grössere Ausbeuten an octaëdrischem Salze erhalten.

Die Synthese der beiden Verbindungen ist der der Natronsalze analog, nur lässt sich hier aus Kaliummetawolframiat und normalem Kaliumvanadat überhaupt der Körper nicht erhalten, sondern es entstehen andere Verbindungen.

---

[1]) Also $^1/_4$ Mol. Wasser weniger als Rosenheim's Kaliumsalz.

Die Einwirkung von Vanadinsäure auf Ammonium-parawolframiat

verläuft in ähnlicher Weise.

Das äusserst schwer lösliche Salz geht in Wasser suspendirt beim Zusatz von Vanadinsäure sofort in Lösung und, nachdem bei anhaltendem Kochen nichts mehr von letzterem gelöst wird, erhält man eine — diesmal von Anfang an bei weitem dunkler, als dies beim Kali- und Natronsalz der Fall ist — gefärbte Lösung, die mit Silbernitrat und Baryumchlorid auch bei ziemlicher Concentration keine Fällung ergiebt. Da das Rosenheim'sche Ammoniumsalz bei weitem löslicher ist, als die anderen Alkaliverbindungen, werden hier in der Regel bereits vor der Krystallisation desselben die octaëdrischen Krystalle des Ammoniumsalzes erhalten, dessen Zusammensetzung zu $4(NH_4)_2O, 12WO_3, 3V_2O_5 + 30\,aq$, während die des ersteren $2(NH_4)_2O, 4WO_3, V_2O_5 + 3H_2O$ ist, gefunden wurde. Bei weiterem Concentriren bilden sich neben Rosenheim'schem Salz noch bedeutende Mengen des rothen Metasalzes; schliesslich scheidet sich fast reines Ammoniummetawolframiat aus. Die Mutterlauge giebt mit Baryumchlorid in diesem Falle nur Meta- und kein Parawolframiat.

Das bedeutend vorwiegende Auftreten des octaëdrischen Salzes findet hier nicht nur in der geringeren Löslichkeit des Ammoniummetawolframiats und der dadurch beim Eindampfen eintretenden stärkeren Umsetzung des Rosenheim'schen Salzes, sondern auch in der bedeutenderen Löslichkeit des letzteren seine Erklärung. Es ist ferner auch dadurch bedingt, dass sich das Ammoniumparawolframiat bereits beim Kochen in Metawolframiat unter Abgabe von Ammoniak verwandelt[1]), dass also das das Rosenheim'sche Salz zersetzende Metawolframiat sich nicht nur durch Einwirkung der Vanadinsäure auf das Ammoniumparawolframiat, sondern auch durch Zersetzen desselben bildet. Auf diesen Umstand ist zurückzuführen, dass fast genau die theoretische Menge Vanadinsäure zur Zersetzung verbraucht wurde und nicht mehr, wie dies sonst, wenn sich das Metawolframiat direct bildete, der Fall sein müsste.

Die Synthese der beiden Verbindungen ist analog der der Natronsalze, nur giebt Ammoniummetawolframiat und Ammonvanadat auch hier neben den andern Producten das Rosenheim'sche Salz[2]).

---

[1]) Laurent, Ann. chim. phys. [3] 21, 62.

[2]) Ditte, Compt. rend. 102, 1019, hat durch Einwirkung von WO_3 auf $(NH_4)_2V_2O_6$ ein nach der Beschreibung mit dem rothen Metasalz im Aeusseren übereinstimmendes, aber $V_2O_5, 5WO_3, (NH_4)_2O + 10\,aq$ zusammengesetztes Salz erhalten. Dasselbe ist jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, mit dem meinigen identisch. Hierher gehört auch zweifelsohne das von Rammelsberg aus

Bei sämmtlichen Alkaliverbindungen verläuft also die Einwirkung der Vanadinsäure in gleicher Weise, die beiden hierbei auftretenden Reactionsproducte lassen sich mit Hülfe derselben Methoden synthetisch darstellen und als Doppelsalze ansprechen, wie dies beim Natronsalz entwickelt wurde.

Auch das

Verhalten des Baryumparawolframiats gegen Vanadinsäure

giebt dieser Auffassung weitere Stützpunkte.

Rosenheim constatirt nur, dass aus der rothen Lösung, welche beim Kochen von Vanadinsäurehydrat mit Baryumparawolframiat entsteht, zwei Arten von Krystallen, anscheinend denen, die bei der Darstellung der Alkaliverbindungen entstehen, entsprechend, sich bilden, konnte jedoch wegen Materialmangels keine Untersuchung der Körper vornehmen und schlug zur Darstellung des seinen Alkalisalzen entsprechenden Barytsalzes den Weg ein, die durch Kochen von Natriumparawolframiat mit Vanadinsäure erhaltene ursprüngliche Lösung — also nicht das reine Natriumsalz — mit der berechneten Menge Baryumchlorid umzusetzen.

Dabei wurde zunächst ein hellgelbes Barytsalz, dessen Formel zu

$$2BaO, 4WO_3, V_2O_5 + 13\frac{1}{4}H_2O$$

festgestellt wurde, dann schon beim zweiten Anschuss granatrothe Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung — es konnten wegen Materialmangels nur Baryt, Vanadinsäure (titrimetrisch) und Wasser direct, die Wolframsäure aus der Differenz bestimmt werden — zu

$$4BaO, 12WO_3, 4V_2O_5 + 41H_2O$$

angegeben wurde.

Das Auftreten des zweiten, dunkel gefärbten Reactionsproductes ist nach dem Vorausgeschickten selbstverständlich: Das durch die Einwirkung der Vanadinsäure auf das Parawolframiat gebildete Metawolframiat giebt beim Concentriren der Lösung mit dem Rosenheimschen Natronsalz das Metanatronsalz, und dieses setzt sich mit dem Baryumchlorid zu der entsprechenden Barytverbindung um, deren Zusammensetzung, wie zu erwarten war, denen der Metaalkaliverbindungen vollständig entsprechend zu

$$4BaO, 12WO_3, 3V_2O_5 + 30\,aq$$

gefunden, während die des ersten Salzes zu

$$2BaO, 4WO_3, V_2O_5 + 13\,aq$$

ermittelt wurde, nur werden, wenn man nicht bei der Umsetzung einen grossen Ueberschuss von Baryumchlorid anwendet, stets statt

---

käuflichem vanadinsaurem Natron und Essigsäure in braunschwarzen Würfeln erhaltene Product, dem er die Zusammensetzung $(NH_4)_2O, 3V_2O_5, WO_3 + 6H_2O$ giebt (diese Berichte I, 161).

beider Salze Producte erhalten, die neben Baryumoxyd wechselnde Mengen des Alkali enthalten, isomorphe Mischungen der entsprechenden Salze sind.

In analoger Weise lassen sich beide Barytsalze aus dem Kalium- und Ammoniumsalz gewinnen, nur erhält man in diesen Fällen beträchtlich grössere Mengen des Metabarytsalzes, da ja auch, wie oben auseinandergesetzt, sich in den Ausgangslaugen schon grössere Mengen der betreffenden Metaalkaliverbindungen vorfinden.

Die Ausbeute an Metabarytsalz lässt sich noch bedeutend dadurch steigern, dass man nicht verdünnte Lösungen der Alkaliverbindungen oder solche anwendet, bei denen das in den ersten Anschüssen sich ausscheidende Rosenheim'sche Alkalisalz entfernt worden ist, sondern die beide Componenten enthaltenden Alkaliverbindungen möglichst concentrirt mit überschüssigem Baryumchlorid behandelt, wobei das sich bildende, schwer lösliche Baryummetawolframiat sofort das Rosenheim'sche Salz vollständig zersetzt und aus dem frei werdenden Natriumparawolframiat sofort flockiges Baryumparawolframiat entsteht, welches schnell aus der warmen Lösung durch Filtration entfernt wird. Beim Erkalten derselben scheidet sich dann sofort das purpurrothe Metabarytsalz ab. — In sehr concentrirten Lösungen fällt dasselbe gleichzeitig mit dem Baryumparawolframiat als schwerer, dunkelrother, krystallinischer Niederschlag aus, von dem das Parasalz durch Abschlemmen getrennt werden kann.

Aber auch durch Einwirkung der Vanadinsäure auf in Wasser suspendirtes Baryumparawolframiat — also in ganz analoger Weise wie die Alkaliverbindungen — lassen sich beide Körper direct in grösseren Mengen erhalten und deren Identität mit den durch Umsetzung dargestellten durch die Analyse feststellen.

Die bereits von Rosenheim bemerkte Einwirkung beider Körper auf einander beruht nicht darauf, dass das unlösliche Baryumparawolframiat [1]) in die löslichen Producte übergeführt wird; sie beruht vielmehr darauf, dass das Baryumparawolframiat in Wasser, wenn auch sehr wenig, löslich ist, und dass die so erhaltene Lösung durch die Vanadinsäure in ganz analoger Weise wie die Lösungen der Alkaliverbindungen zersetzt wird. — Man hat nur nöthig, in mit grosser Wassermenge angerührtes Parasalz die Vanadinsäure einzutragen, nach anhaltendem Sieden die Lösung abzugiessen, dann von neuem Wasser hinzuzufügen und dieses Verfahren öfters zu wieder-

[1]) Dasselbe muss absolut natronfrei, also aus überschüssigem Baryumchlorid und Natriumparawolframiat dargestellt sein. S. Knorre, diese Berichte XIX, 819.

holen, um constatiren zu können, dass schliesslich das Baryumsalz vollständig in Lösung gegangen und nur überschüssige Vanadinsäure zurückbleibt. Hier entsteht jedoch bedeutend mehr Metasalz, als bei den Alkaliverbindungen. Da das Baryummetawolframiat schwerer löslich ist, wird bei dem Eindampfen der Lösungen bereits früher die Umsetzung beider entstehenden Salze eintreten.

Auch hier sind entsprechend der Gleichung

$$3\,(5\,BaO, 12\,WO_3) + 6\,V_2O_5 = 3\,(BaO, 4\,WO_3) + 6\,BaO, 12\,WO_3, 3V_2O_5$$

auf 1 Molekül Baryumparawolframiat 2 Moleküle Vanadinsäure verbraucht worden.

Aehnliche purpurrothe Barytsalze werden auch noch auf anderem Wege erhalten:

So bildete sich, wenn man 4 Moleküle normales Baryumwolframiat und 1 Molekül normales Baryumvanadat in kochendem Wasser suspendirt und eine zur Fällung des Baryts unzureichende Menge Schwefelsäure hinzusetzt, nach Rosenheim eine tiefrothe, sauer reagirende Lösung, die zuerst prachtvoll rubinrothe Krystalle, sodann das Rosenheim'sche Barytsalz ausscheidet.

Die für die ersteren erhaltenen Analysenresultate ergaben Zahlen, die nur zuliessen, dasselbe als Mischung von Baryummetawolframiat und einem Baryumtetravanadat anzusprechen, aber der Vergleich der Werthe mit den für das rothe Metasalz berechneten legt schon die Identität beider Körper nahe. Die damals angewandte mangelhafte analytische Methode führte zur Aufstellung der fehlerhaften Formel, denn bei Wiederholung der Versuche konnte der so gebildete Körper mit dem anderen identificirt werden. Wie er sich hierbei bildet, wird später zu erörtern sein.

Andeutungen für die Existenz und Bildungsweise des purpurrothen Metasalzes finden sich noch mehrere:

Gibbs[1]) will durch Kochen von normalem Baryumwolframiat mit Ammoniummetavanadat tiefrothe quadratische Täfelchen erhalten haben und auch durch Kochen von normalem Ammoniumvanadat mit Wolframsäure und Fällen mit Baryumchlorid erhielt er octaëdrische Krystalle, Resultate, die jedoch von Rosenheim nicht bestätigt werden konnten, wohl aber gelang es diesem, durch Kochen von Baryumparawolframiat mit Ammoniumvanadat eine tiefrothe Lösung zu erhalten, die Gemenge zweier Salze ausscheidet, die in ihren Reactionen sich wie Metawolframiat und saures Ammoniumvanadat verhalten. Auch die hierbei eintretenden Umsetzungen sollen erst später erörtert werden.

[1]) Proc. Am. Acad. 18, 232.

Synthetisch lässt sich das Rosenheim'sche Barytsalz auf dem für die Alkaliverbindungen angegebenen Wege erhalten: Lässt man 1 Molekül Baryumcarbonat, 3 Moleküle Vanadinsäure (dreifach saures Baryumvanadat ist nicht bekannt) und 1 Molekül Baryumparawolframiat in Wasser suspendirt unter anhaltendem Kochen auf einander einwirken, so entweicht zunächst Kohlensäure, und die dann schwach gelblich gefärbte Mutterlauge nimmt allmählich einen intensiveren Farbton an, bis schliesslich eine klare Lösung entsteht, aus der keine Spur des octaëdrischen, sondern nur das Rosenheim'sche Barytsalz auskrystallisirt. Wenn man das nach Austreiben der Kohlensäure verbleibende Gemenge im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt, so geht die Lösung bei weitem schneller vor sich. Diese Darstellung lässt sich wieder mannigfach variiren: Man kann die einzelnen Componenten, 6 Moleküle Baryumcarbonat, 12 Moleküle Wolframsäure und 3 Moleküle Vanadinsäure, direct anwenden, oder 6 Moleküle normales Baryumwolframiat, 6 Moleküle Wolframsäure und 3 Moleküle Vanadinsäure, oder endlich 3 Moleküle Baryumparawolframiat, 1 Molekül normales Baryumvanadat und 2 Moleküle Vanadinsäure anwenden: in allen Fällen bildet sich dasselbe Endproduct.

Auch das granatrothe Metasalz lässt sich synthetisch erhalten: dass es sich durch Einwirkung von überschüssigem Baryumchlorid auf die entsprechenden Alkaliverbindungen erhalten lässt, ist bereits erwähnt. Man kann es ferner dadurch darstellen, dass man eine concentrirte überschüssige Lösung von Baryummetawolframiat mit einer stark mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines sauren Kaliumvanadats bei gewöhnlicher Temperatur versetzt; nach kurzer Zeit entstehen die Krystalle, während die entsprechende Menge Kaliummetawolframiats in der Mutterlauge zurückbleibt.

Nachdem so gezeigt worden ist, dass bei der Einwirkung der Vanadinsäure auf Parawolframiate Doppelverbindungen letzterer mit Trivanadaten unter gleichzeitiger Bildung von Metawolframiaten entstehen, würde nach den in der Einleitung entwickelten Grundsätzen

die Einwirkung der Vanadinsäure auf normale Wolframiate

zu untersuchen sein [1]). Hierbei müssen, wie aus dem Vorausgeschickten verständlich ist, andere Reactionsproducte entstehen, als bei der zuerst untersuchten Klasse der Verbindungen.

Normales Natriumwolframiat und Vanadinsäure.

Kocht man die wässerige Lösung von durch Schmelzen von 1 Molekül reiner Wolframsäure mit 1 Molekül Natriumcarbonat gewonnenem Natriumwolframiat mit Vanadinsäure, so löst sich dasselbe

[1]) Auf Metawolframiate wirkt Vanadinsäure nicht ein!

ebenfalls leicht auf, bis schliesslich auf 1 Molekül des Natriumsalzes $1^1/_6$ Molekül Vanadinsäure verbraucht sind, und es resultirt eine intensiv rothgelb gefärbte Lösung.

Dieselbe ist etwas röther gefärbt als die aus Parawolframiat und Vanadinsäure gebildete und zeigt auch ganz andere Reactionen: Sie wird im Gegensatz zur letzteren durch Silbernitrat unter Bildung eines voluminösen, rothgelben, flockigen Niederschlages und unter vollständiger Entfärbung der Lösung gefällt, während Baryumchlorid eine gelbliche Fällung und eine ebenso gefärbte Lösung giebt. Chlorwasserstoffsäure fällt sofort reichliche Mengen von Wolframsäure und, wenn in nicht zu grossem Ueberschuss angewendet, auch Vanadinsäurehydrat.

Beim Eindampfen der Lösung über Schwefelsäure lässt sich auch hier erkennen, dass zwei Salze gebildet worden sind. Zunächst entstehen prachtvoll roth gefärbte grosse Krystalle, die sich als Natriumsesquivanadat, $2\,Na_2O,\ 3\,V_2O_5 + 15\,aq$ erweisen[1]).

Ihre Lösung wird durch Silbernitrat röthlich flockig gefällt, durch Baryumchlorid ebenfalls hellgelb, und Salzsäure macht aus derselben Vanadinsäurehydrat frei.

Scheiden sich diese Krystalle nicht mehr aus, so giebt die Mutterlauge mit Silbernitrat eine hellgelbe Fällung unter vollständiger Entfärbung, durch Baryumchlorid eine unvollständige hellgelbe Fällung, durch Säuren vollständige Fällung der Wolframsäure, und lässt sich zur Syrupsdicke verdunsten, ohne dass sich Neigung zur Krystallisation zeigt. Schliesslich bilden sich Krystallrinden, die sich schlecht von anhaftender Mutterlauge befreien und nur schwer in analysenreinem Zustande erhalten liessen. Es gelang endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren und Trocknen auf porösen Thonplatten, kleine hellrothgelbe, anscheinend zwei- und eingliedrige Krystalle zu erhalten, deren Analyse zu der Formel

$$2Na_2O, 3WO_3, 2V_2O_5 + 20aq$$

führt, die also als Doppelsalz von Natriumtriwolframiat und Natriumdivanadat gemäss der Formel

$$Na_2O, 3WO_3 + Na_2O, 2V_2O_5 + 20aq$$

aufzufassen sind.

Besser ausgebildete Krystalle mit 6 Mol. aq werden dadurch erhalten, dass man zur syrupösen Mutterlauge so lange absoluten Alkohol hinzufügt, als sich die anfangs entstehende Trübung wieder auflöst.

Auch die Mutterlauge, sowohl der alkoholischen als der wässrigen Lösung, enthält auf 2 Mol. Na_2O, 3 Mol. WO_3 und 2 Mol. V_2O_5, also kein drittes Salz. —

---

[1]) Von Rammelsberg mit 16 aq, von Norblad mit 9 aq erhalten.

Bekannt ist bisher von den Componenten dieser Verbindung nur das Natriumdivanadat, $Na_2O, 2V_2O_5$, eine leicht lösliche Verbindung, während das Natriumtriwolframiat bisher nur auf trockenem Wege durch Schmelzen von 1 Mol. $Na_2WO_4 + 2WO_3$ erhalten worden ist[1]).

Die Synthese des Salzes lässt sich durch directes Zusammenbringen der Componenten

$$2Na_2CO_3 + 3WO_3 + 2V_2O_5$$
$$\text{oder } 2Na_2WO_4 + WO_3 + 2V_2O_5$$
$$\text{oder } 2Na_2V_2O_6 + 3WO_3$$

bewerkstelligen.

Seine Bildung aus den beiden Ausgangsproducten wäre etwa folgendermaassen zu erklären:

Zunächst entsteht aus dem normalen Wolframiat etwa nach der Gleichung

$$12(Na_2O, WO_3) + 11V_2O_5 = 5Na_2O, 12WO_3 + 7Na_2O, 11V_2O_5$$ [2])

Parawolframiat und ein Gemenge von saurem und normalem oder von mehreren sauren Vanadaten: aus diesem Gemenge würde nun durch Natriumparawolframiat 1 Mol. Trivanadat freigemacht werden, also 1 Mol. Rosenheim'sches Salz entstehen, wenn der dadurch verbleibende Rest von saurem Vanadat als solcher existiren oder in mehrere beständige Salze zerfallen könnte: bei $7Na_2O, 11V_2O_5$ würde sich so neben Natriumtrivanadat $6Na_2O, 8V_2O_5$, d. h. 2 Mol. eines nicht bekannten $^3/_4$-Vanadates oder 1 Mol. Divanadat und 1 Mol. eines nicht bekannten $^5/_6$-Vanadates bilden; alle derartigen Fälle sind unmöglich; und daher wirkt die Vanadinsäure weiter ein, sie entzieht dem Parawolframiat noch Basis, bis sich schliesslich nach der Gleichung

$$12(Na_2O, WO_3) + 14V_2O_5 = 4(Na_2O, 3WO_3) + 8Na_2O, 14V_2O_5$$

Triwolframiat gebildet hat, welches sich mit 4 Mol. des in $8Na_2O, 14V_2O_5$ enthaltenen Divanadats verbindet zu 4 Mol. des Natriumtriwolframdivanadats unter Bildung von $4Na_2O, 6WO_3$, d. h. 2 Mol. $2Na_2O, 3V_2O_5$, so dass das Endresultat wäre:

$$12(Na_2O, WO_3) + 14V_2O_5 = 4(2Na_2O, 3WO_3, 2V_2O_5)$$ [3])
$$+ 2(2Na_2O, 3V_2O_5)$$ [4]).

---

[1]) Die Existenz des von Lefort, Ann. chim. phys. [5], 25, 200, aus Essigsäure und Natriumparawolframiat erhaltenen Salzes $Na_2O, 3WO_3 + 4H_2O$ ist nach v. Knorre (a. a. O.) fraglich.

[2]) Hier ist wieder natürlich nur das Endresultat der gegenseitigen Einwirkung ausgedrückt (s. Anm. S. 1510).

[3]) Ein ähnlich zusammengesetztes Silbersalz, $3Ag_2O, 6WO_3, 2V_2O_5$, beschreibt Rosenheim.

[4]) Die Versuche, durch Umsetzen der Mutterlauge mit Kaliumchlorid die entsprechenden, vielleicht besser krystallisirenden Kaliverbindungen zu erhalten, führten zu dem Ergebniss, dass dieselben nicht existenzfähig sind, dass

Die Einwirkung der Vanadinsäure auf normales Kaliumwolframiat

verläuft in ähnlicher Weise.

Wie jedoch bereits aus den Ergebnissen der Versuche, die Mutterlaugen des vorher beschriebenen Natronsalzes mit Kaliumchlorid umzusetzen — wobei nicht die entsprechenden Kaliumsalze erhalten werden konnten — zu schliessen war, bilden sich hierbei andere Producte.

Zunächst krystallisirt allerdings aus der rothen Lösung, die gleiche Reactionen zeigt wie die der Natronsalze, Kaliumsesquivanadat, $2K_2O, 3V_2O_5 + 7aq$ [1]); die zu undeutlichen krystallinischen, nicht zu reinigenden Massen erstarrende Mutterlauge enthält jedoch auf 4 Mol. K_2O : 6 Mol. WO_3 und 3 Mol. V_2O_5, welches Ergebniss darauf gedeutet werden kann, dass in derselben ein Doppelsalz von

$$2(K_2O, 3WO_3) + 2K_2O, 3V_2O_5$$
$$\text{oder } 3(K_2O, 2WO_3) + K_2O, 3V_2O_5$$

oder ein Gemenge mehrerer Verbindungen vorliegt.

Jedenfalls enthält die Lauge, wie sich aus den Umsetzungen mit Silbernitrat und Baryumchlorid ergiebt, weder Rosenheim'sches Kaliumsalz, noch rothes Metasalz, und es ist somit erwiesen, dass bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf normale Wolframiate [2]) der Verlauf der Reaction und die Endproducte ganz andere, als bei der Anwendung der Parawolframiate, sind.

Wie in der Einleitung kurz angedeutet worden ist, können die so erhaltenen Resultate dadurch noch in einer für die Beurtheilung der Frage werthvollen Weise erweitert werden, dass man die Producte der

Einwirkung von Wolframsäure auf normale oder saure Vanadate

in ähnlicher Weise festzustellen sucht.

Die Untersuchungen sind hierbei insofern complicirtere, als die stärkere Wolframsäure die Vanadate schliesslich unter Abscheidung von Vanadinsäure zu zersetzen vermag. Man muss infolge dessen es sorgfältig vermeiden, einen Ueberschuss von Wolframsäure beim Kochen anzuwenden, dieselbe also in sehr kleinen Antheilen in die kochenden Lösungen der Vanadate eintragen und damit sofort aufhören, sobald ein geringer Antheil unzersetzt bleibt.

---

sich hierbei vielmehr zunächst Kaliumdivanadat, dann prachtvoll krystallisirte isomorphe Mischungen des später zu beschreibenden Salzes $5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5$ mit $5K_2O, 6WO_3, 3V_2O_5$ und mehrere saure Wolframiate und Vanadate bilden.

[1]) Rammelsberg beschreibt ein aus $K_2V_2O_6$ und Essigsäure erhaltenes Salz $2K_2O, 3V_2O_5 + 2aq$.

[2]) Normales Ammonwolframiat ist unbekannt.

Verfährt man derartig, so erhält man aus den löslichen normalen und sauren Alkaliverbindungen der Vanadinsäure und Wolframsäure stets als Endproduct die rothen Metasalze, die Doppelverbindungen von Metawolframiat und Trivanadat, während gleichzeitig mehr oder weniger saure Vanadate gebildet werden, die jedoch bei Concentriren der Lösung sich unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat zersetzen und so weniger saure oder gar normale Vanadate entstehen lassen, die nun wieder auf das Metasalz zersetzend einwirken und zur Bildung der verschiedenartigsten Salze führen, die jedoch sämmtlich auf Doppelverbindungen zurückgeführt werden können.

Auch auf die unlöslichen Vanadate der Erdalkalien und Metalloxyde wirkt Wolframsäure in gleicher Weise, hier jedoch unter Bildung eines unlöslichen Wolframiats und der Rosenheim'schen Salze ein, ein bequemer Weg zur Darstellung derselben.

Des Weiteren sind die Producte, welche bei der

Einwirkung saurer Wolframiate auf normale Vanadate

entstehen, kurz anzuführen.

Bereits bei der S. 1513 beschriebenen Synthese des Rosenheim'schen Natronsalzes aus Natriummetawolframiat und normalem Natriumvanadat war erwähnt worden, dass hierbei eine Umsetzung in dem Sinne vor sich geht, dass das Wolframiat dem Vanadat Basis entzieht, sich selbst in ein basischeres Salz und jenes in eine säurereichere Verbindung verwandelt. Hierbei bleibt jedoch die Reaction nicht bei der Bildung des Parawolframiats stehen — es entsteht zwar dasselbe und bildet mit Trivanadat etwas des Rosenheim'schen Natronsalzes —, sondern sie geht bis zur Bildung von Natriumdiwolframiat, welches sich mit Natriumsesquivanadat zu einem neuen intensiv rothgefärbten, sich durch vorzügliches Krystallisationsvermögen auszeichnenden Salze

$$5\,Na_2O, 6\,WO_3, 3\,V_2O_5 + 36\,H_2O$$

oder

$$3(Na_2O, 2\,WO_3) + 2\,Na_2O, 3\,V_2O_5 + 36\,aq$$

vereinigt.

Das Diwolframiat wird in weiteren Anschüssen in reinem Zustande, nur durch etwas Mutterlauge gelblich gefärbt, erhalten. Es bildet prismatische Krystalle von der Zusammensetzung

$$Na_2O, 2\,WO_3 + 12\,aq,$$

die sich beim Umkrystallisiren im Sinne der Gleichung

$$7(Na_2O, 2\,WO_3) = 5\,Na_2O, 12\,WO_3 + 2(Na_2O, WO_3)$$

in Parawolframiat und normales Salz zersetzen.

Das Natriumtriwolframsesquivanadat, dessen Lösung durch Säuren unter Abscheidung von sämmtlicher Wolframsäure, durch Silbernitrat vollständig in voluminösen rothen Flocken, durch Baryumchlorid nur

theilweise unter Abscheidung eines zuerst flockigen, dann schweren gelben krystallinischen Pulvers zersetzt wird, kann nun ebenfalls nach den verschiedensten Methoden synthetisch dargestellt werden.

Sowohl direct aus 5 Molekülen Na_2CO_3, 6 Molekülen WO_3 und 3 Molekülen V_2O_5, als aus 3 Molekülen durch Schmelzen dargestellten $Na_2W_2O_7$, 2 Molekülen Na_2CO_3 und 3 Molekülen V_2O_5 kann es sich bilden, als auch aus Metawolframiat und überschüssigem normalem Vanadat, wobei als Nebenproduct Natriumdivanadat entsteht:

$$3(Na_2O, 4WO_3) + 8(Na_2O, V_2O_5) = 2(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_3) + Na_2O, 2V_2O_5,$$

oder aus Rosenheim'schem Natronsalz und normalem Vanadat, wobei dasselbe Product nebenher gewonnen wird:

$$6Na_2O, 12WO_3, 3V_2O_5 + 5(Na_2O, V_2O_5) = 2(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5) + Na_2O, 2V_2O_5.$$

Es kann aber auch, und dies ist der bequemste Weg der Darstellung, aus Natriumparawolframiat und normalem überschüssigem Vanadat erhalten werden, kurz es entsteht immer dann, wenn irgend ein saures Wolframiat mit letzterem gekocht wird.

Durch Kochen mit Wolframsäure oder Zufügung von Essigsäure wird es in das Rosenheim'sche Natronsalz übergeführt:

$$2(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5) + 12WO_3 = (6Na_2O, 12WO_3, 3V_2O_5) + 4Na_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$$

und

$$2(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5) + 6CH_3.COOH = 6CH_3.COONa + Na_2O, 3V_2O_5 + (6Na_2O, 12WO_3, 3V_2O_5) + 3H_2O,$$

wobei als Nebenproducte im ersten Falle das rothe Metasalz, im letzteren Natriumacetat und -trivanadat entstehen, welches letztere sich unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat in Natriumsesquivanadat umsetzt.

Andererseits lässt sich auch das Rosenheim'sche Salz in diese Verbindung überführen: Schmilzt man dasselbe, so zersetzt es sich im Sinne der Gleichung

$$3(6Na_2O, 12WO_3, 3V_2O_5) = 6(Na_2O, 4WO_3) + V_2O_5 + 2(Na_2O, V_2O_5) + 2(5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5)$$

in ein beim Auslaugen mit Wasser zurückbleibendes Gemenge von Natriumtetrawolframiat und Vanadinsäure und in Lösung gehendes normales Salz und Diwolframsesquivanadat, welches auskrystallisirt, während jenes in der Mutterlauge verbleibt.

Wie zwischen den Natron-, treten auch bei den Kali- und Ammoniumsalzen ähnliche Umsetzungen ein, die zu den mannigfaltigsten Umsetzungsproducten führen.

Dagegen gelang es nicht, nach einer der bisher bekannten Methoden die

Darstellung einer sogen. Vanadinwolframsäure

zu bewirken.

Bei der Behandlung von 12 Molekülen BaO, WO_3 und 3 Molekülen BaO, V_2O_5 oder 1 Molekül $5\,BaO$, $12\,WO_3$ und 3 Molekülen BaO, V_2O_5 mit der berechneten Menge Schwefelsäure konnten wohl Lösungen erhalten werden, welche nur beide Säuren enthielten, aber beim Eindampfen zersetzten sie sich stets unter Abscheidung der Säurehydrate, und wenn wirklich bisweilen, wie dies auch von Rosenheim beobachtet wurde, eine gummiartige, braunrothe, in Wasser lösliche Masse zurückbleibt, so führt die Analyse derselben nur annähernd zu dem Verhältniss von $WO_3 : V_2O_5 = 4 : 1$; es scheint ein Gemenge von Metawolframsäure und löslicher Vanadinsäure vorzuliegen, denn Säuren bringen keine Fällung von Wolframsäure hervor.

Versucht man 1 Molekül BaO, $4\,WO_3$ und 1 Molekül BaO, V_2O_5 mit der berechneten Menge Schwefelsäure zu zersetzen, so erhält man im ersten Augenblick eine tiefbraunrothe Lösung, die sich aber sofort unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat und Entfärbung zersetzt[1]).

Aber selbst wenn es wirklich gelingen sollte, eine oder mehrere freie Vanadinwolframsäuren, das heisst sauer reagirende Verbindungen, die nur Vanadinsäure und Wolframsäure enthalten und die Fähigkeit besitzen, sich mit Basen zu vereinigen, darzustellen, so ist dies noch keine Veranlassung dafür, die besprochenen Salze nicht als Doppelsalze aufzufassen, wie in der folgenden Arbeit gezeigt werden wird[2]).

Es entstehen somit bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf die Salze der verschiedenen Sättigungsstufen der Wolframsäure verschiedene neue Salze, und nur aus Metawolframiaten und Vanadinsäure können keine saureren Producte erhalten werden. Ganz analog wie z. B. verdünnte Schwefelsäure auf NaH_2PO_4 nicht, auf Na_2HPO_4 unter Bildung von NaH_2PO_4 und $NaHSO_4$, auf Na_3PO_4 unter Bildung von NaH_2PO_4 und Na_2SO_4 einwirkt, werden auch bei der erörterten Körperklasse, je nach der Natur der angewendeten Salze,

---

[1]) Ausführlicher soll die Untersuchung später in Liebig's Annalen mitgetheilt werden.

[2]) So liegt die Annahme nahe, die Salze von ein und derselben Säure,

$$6\,H_2O,\ 12\,WO_3,\ 3\,V_2O_5,$$

abzuleiten.

Die Rosenheim'schen Salze würden als die normalen, die rothen Metasalze als saure Salze, und die anderen als Doppelsalze zu betrachten sein! Damit stimmt aber nicht das Verhalten gegen Säuren überein!

verschiedenartige Verbindungen gebildet, die sich jedoch zu Doppelverbindungen vereinigen.

Dies ist aber auch bei der Bildung anderer Doppelsalze der Fall: so wird z. B. durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumjodat zunächst Kaliumtrijodat, sodann ein Doppelsalz:

$$H_9KJ_3O_9 + 6KHSO_4,$$

erhalten, oder bei langsamem Verdunsten einer Lösung von Kaliummono- oder -dijodat mit Chlorwasserstoffsäure [1]) das Salz

$$KHJ_2O_6 + 6KCl$$

gebildet, Beispiele, die sich noch vielfach vermehren lassen.

Wie man hier nicht von complexen Säuren spricht, hat man dies auch nicht bei den Wolframvanadinverbindungen nöthig. —

Ich bin in Gemeinschaft mit den HHrn. Liebert, Fischer und Wirtz beschäftigt, die Einwirkung der Kieselsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure auf die Salze anderer mehrbasischen Säuren in ähnlicher Weise einer Untersuchung zu unterziehen, die hier mitgetheilte Untersuchung abzuschliessen, und werde über die erhaltenen Resultate später berichten.

An dieser Stelle spreche ich den HHrn. Cammerer und Szamatólski, die mich während beinahe zweier Jahre bei der Anfertigung der zahlreichen und langwierigen Analysen unterstützt haben, meinen besten Dank aus.

Berlin, im Mai 1890. II. Chemisches Institut der Universität.

---

233. Carl Friedheim: Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren.

II. Die sogen. Phosphorvanadinsäure und ihre Salze

von

C. Friedheim und M. Szamatólski.

(Eingegangen am 20. Mai.)

Ueber Verbindungen der Phosphorsäure mit der Vanadinsäure und beider Körper mit Basen sind eine ganze Reihe von Angaben vorhanden: Berzelius beschreibt [2]) die citronengelbe Säure V_2O_5, $3P_2O_5$ und Ditte [3]) eine goldgelbe Säure V_2O_5, $P_2O_5 + 14\,aq$ und eine solche $2V_2O_5$, $3P_2O_5$, $9H_2O$. Letzterer stellte ferner ein rothes Salz

---

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 97, 96 (1856).
[2]) Lehrbuch, V. Auflage, III, 1057.
[3]) Compt. rend. 102, 757.

$3(NH_4)_2O$, $4V_2O_5$, P_2O_5 + 16 aq [1]) und gelbe Verbindungen $5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4P_2O_5$ + 24 aq und $5(NH_4)_2O, 3V_2O_5, 2P_2O_5$ + 24 aq dar. Endlich beschreibt Gibbs [2]) die folgenden Körper: Eine gelbe Säure $6V_2O_5$, $7P_2O_5, 3H_2O$ + 34 aq, eine solche, die roth gefärbt ist, von der Zusammensetzung $20V_2O_5$, P_2O_5, $6H_2O$ + 53 aq, die gelben Verbindungen $(NH_4)_2O$, V_2O_5, P_2O_5 + aq; $(NH_4)_2O$, $2V_2O_5$, P_2O_5 + 5 aq und ferner $2Ag_2O, V_2O_5, P_2O_5$ + 5 aq und $3K_2O, 6V_2O_5$, $4P_2O_5$ + 21 aq.

Erschien es nun schon nicht ohne Interesse, diese sich widersprechenden Angaben klar zu stellen, so mussten die sich hierbei ergebenden Resultate noch insofern von Bedeutung sein, als sie vielleicht zur Bestätigung der in der vorigen Arbeit entwickelten Ansichten dienen oder weitere, zur Beurtheilung der sogen. complexen Verbindungen dienende, Anhaltspunkte liefern konnten, denn es bedarf ja nur eines Blickes auf die Formel $(NH_4)_2O$, V_2O_5, P_2O_5, um zu erkennen, dass hier eine Zerlegung in Componenten, wie es bei den Vanadinwolframiaten möglich war, ausgeschlossen ist. —

Es soll im Folgenden kurz das Wesentlichste der erhaltenen Resultate mitgetheilt werden:

Es giebt zwei charakteristisch sich unterscheidende Reihen von hierher gehörigen Körpern: Gelbgefärbte, körnige, undeutlich krystallinische, deren Alkaliverbindungen in Wasser meist wenig und nur unter Zersetzung löslich sind; sie seien bezeichnet als

A. Luteoverbindungen

dieselben entstehen:

1) aus Phosphorsäure und Vanadinsäure,
2) aus Phosphaten und Vanadaten bei Anwesenheit kleiner Mengen von Säure,
3) aus Phosphaten und Vanadinsäure,
4) aus Vanadaten und Phosphorsäure, wenn beinahe auf Siedetemperatur erwärmt bez. die entstandene Lösung eingedampft wird.

Die Verbindung

$$P_2O_5, V_2O_5, 2H_2O + 9aq$$

wird durch Anrühren von gerösteter Vanadinsäure mit syrupöser Phosphorsäure und zwölfstündiges Stehen oder kurzes Erhitzen des Breies in goldgelben, durch Wasser in Lösung gehenden Flittern und beim Verdunsten dieser gelben Flüssigkeit im Vacuum und Trocknen auf verglühtem Porzellan rein erhalten.

---

[1]) Compt. rend. 102, 1019.
[2]) Amer. Acad. Proceed. 21, 50; auch Americ. Chem. Journ. VII, 209.

Sämmtliche übrigen oben aufgeführten, nur die beiden Säuren als Componenten enthaltenden, Verbindungen konnten nicht erhalten werden: die entgegengesetzten Angaben Gibbs' und Ditte's müssen theils durch mangelhafte analytische Methoden, theils durch unvollständige Reinigung des Materials, welche mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, bedingt sein.

Ammonverbindungen.

a) $(NH_3)_2O, V_2O_5, P_2O_5 + 3\,aq$, entsteht durch Verdampfen einer Lösung von Ammonvanadat, die mit der 5—6 fachen Menge des sich aus obiger Formel ergebenden Phosporsäuregehaltes in Gestalt von Ammonphosphat und wenig Salpetersäure versetzt worden ist, in gelben krystallinischen Massen. Baryum-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalze fällen aus der wässerigen Lösung Gemenge von Phosphaten und Vanadaten.

b) $(NH_4)_2O, 2V_2O_5, P_2O_5 + 7\,aq$ bildet sich aus einer mit verdünnter Phosphorsäure versetzten Lösung von Ammoniumvanadat als gelbrothes oder gelbes körniges Salz.

Kaliumverbindungen.

a) $K_2O, V_2O_5, P_2O_5 + 3\,aq$ ist vorläufig in der dem entsprechenden Ammoniumsalze nachgebildeten Methode der Darstellung und auf anderem Wege nicht rein zu erhalten gewesen. Dagegen entsteht:

b) $K_2O, 2V_2O_5, P_2O_5 + 7\,aq$ nach der dem Ammoniumsalze b entsprechenden Darstellungsmethode.

Natron- und Silbersalze konnten bisher nicht erhalten werden.

Sämmtliche beschriebenen Luteoverbindungen lösen sich schwer in Wasser mit gelber Farbe, die besonders beim Erwärmen durch Orange in Dunkelroth übergeht, wobei die gleich zu beschreibenden Verbindungen entstehen. Säuren und Alkalien bewirken eine tiefgehende Zersetzung: Es werden die beiden Säuren abgespalten bezw. deren Alkaliverbindungen gebildet[1]). —

Die zweite Klasse der hierher gehörenden Körper ist tief dunkelroth gefärbt; sie bilden lösliche gut krystallisirende, aus Wasser umkrystallisirbare Alkalisalze, die als

B. Purpureoverbindungen

bezeichnet werden sollen.

Dieselben entstehen, wenn man

1) Vanadinsäure in phosphorsauren Alkalien löst oder
2) Phosphorsäure zu vanadinsauren Alkalien setzt,

---

[1]) Die übrigen von Ditte und Gibbs beschriebenen gelben Verbindungen konnten theils nicht erhalten werden, theils erwiesen sie sich als mit den oben angeführten identisch.

es jedoch vermeidet, die Lösungen auf höhere Temperaturen zu erhitzen. Man wendet am besten zu ihrer Darstellung concentrirte Lösungen an.

Mit Luteoverbindungen verunreinigt werden die Purpureoverbindungen aus den tiefrothen durch Zersetzung der ersteren entstehenden Lösungen gebildet.

Eine hierher gehörende nur beide Säuren enthaltende Verbindung ist nicht zu erhalten, dagegen sind die Alkaliverbindungen, denen die allgemeine Formel

$$7R_2O, 12V_2O_5, P_2O_5 + 26\ aq$$

zukommt, und zwar die Kali- und Ammoniumverbindung ausgezeichnet krystallisirt, die Natronverbindung als glasartige Masse nach den angegebenen Methoden darstellbar.

Mit den Salzen der Erdalkalien und Metalle entstehen hier rothbraune Fällungen, die ebenfalls Gemenge sind; Säuren und Alkalien wirken wie auf die Luteoverbindungen ein.

Die freie rothe Säure von Gibbs (s. oben) erwies sich als das Ammoniumsalz der Purpureoreihe, mit derselben identisch ist auch das von Ditte beschriebene rothe Ammoniumsalz [1]).

Nach der bisher für die complexen Verbindungen gebräuchlichen Auffassung würde man die erhaltenen Resultate wie folgt deuten:

Die isolirte Verbindung P_2O_5, V_2O_5, H_2O ist Phosphorvanadinsäure und bildet mit $(NH_4)_2O$ das Salz $(NH_4)_2O, P_2O_5, V_2O_5$. Die Salze $R_2O, 2V_2O_5, P_2O_5$ leiten sich von einer nicht isolirbaren »Säure« $2V_2O_5, P_2O_5, H_2O$ ab und in gleicher Weise die Purpureoverbindungen von der Säure $12V_2O_5, P_2O_5, 7H_2O$, die nicht darstellbar ist.

Ist nun zur Erklärung dieser Verbindungen eine derartige Annahme nothwendig? Mit nichten!

Wenn beim Zusammenbringen von Phosphorsäure mit Vanadinsäure der Körper $P_2O_5, V_2O_5, 2H_2O$ gebildet wird, so spielt die erstere die Rolle der Säure, die letztere die der Basis, und es bildet sich in ganz analoger Weise, wie aus Vanadinsäure und Schwefelsäure Vanadinschwefelsäure oder aus letzterer und Arsensäure eine Verbindung von Schwefelsäure und Arsensäure entsteht, eine salzartige Verbindung, welche sich von der Phosphorsäure $PO(OH)_3$ durch Ersatz eines Hydroxylwasserstoffs durch die einwerthige Gruppe VO_2 ableitet:

$$2PO\begin{matrix}(OH)_2\\O(VO_2)\end{matrix} = P_2O_5, V_2O_5 + 2H_2O$$

und mit dieser Auffassung stimmt der ermittelte Constitutionswassergehalt vollständig überein.

---

[1]) Die Details des experimentellen Theiles werden — das Gleiche gilt von den angewendeten analytischen Methoden — in der demnächst erscheinenden Dissertation des Einen von uns mitgetheilt werden.

Dass nur eines der Dreihydroxylwasserstoffatome durch den Vanadinsäurerest ersetzbar ist — bei den Versuchen, Phosphorsäure mit Vanadinsäure abzusättigen, konnte stets nur in den rothen Lösungen das Verhältniss von $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 1$ ermittelt werden —, ist garnicht wunderbar. Die Vanadinsäure kann selbstverständlich nur als schwache Basis gegenüber der Phosphorsäure auftreten und gerade von letzterer wissen wir, dass sie, je nach der Natur der auf sie einwirkenden Basis, ganz verschiedenartige Salze bildet. Nur bei einem grossen Ueberschuss der starken Basen, Kali oder Natron, bildet sich aus der Säure das dreibasische Phosphat, unter gewöhnlichen Verhältnissen entsteht immer das Monohydrophosphat R_2HPO_4 und beim Absättigen mit dem schwächer basischen Ammoniak bildet sich wohl das Salz $(NH_4)_2HPO_4$, aber bereits beim Liegen an der Luft verliert es ein Molekül der Basis und bildet dann die an der Luft beständige, der »Vanadinphosphorsäure« ganz analoge, Verbindung $NH_4H_2PO_4$.

Man muss also die vorliegende Verbindung als eine salzartige auffassen und Berzelius hat ganz Recht, dieselbe als phosphorsaure Vanadinsäure zu bezeichnen. Wir haben es hier nicht mit »Phosphorvanadinsäure«, sondern mit »phosphorsaurer Vanadinsäure«, mit »Vanadiumphosphat« zu thun.

Wie nun aus Dihydrophosphaten RH_2PO_4 durch Behandeln mit Basen Monohydrophosphate R_2HPO_4 gebildet werden, wie beispielsweise aus $(NH_4)H_2PO_4$ und NaOH das Natriumammoniumphosphat NH_4NaHPO_4 entsteht, so leitet sich die Verbindung $(NH_4)_2O, V_2O_5, P_2O_5$ das Ammoniumvanadiumphosphat ab von dem sauer reagirenden Vanadiumphosphat durch Eintritt von Basis, und ist nicht das Salz einer Säure V_2O_5, P_2O_5, H_2O. Sie kann, was damit übereinstimmt, direct durch Versetzen der Lösung des Vanadiumphosphats mit wenig Ammoniak abgeschieden werden.

Die Verbindungen $R_2O, 2V_2O_5, P_2O_5$ sind nun nicht mehr als Salze einer anderen unbekannten Säure $2V_2O_5, P_2O_5, H_2O$ aufzufassen, sondern als Doppelverbindungen von Vanadiumphosphaten mit Alkalivanadaten:

$$R_2O, 2V_2O_5, P_2O_5 = R_2O, V_2O_5 + V_2O_5, P_2O_5,$$

welche Ansicht darin ihre Bestätigung findet, dass hier wieder in ähnlicher Weise wie bei den Vanadinwolframiaten die Synthese aus den beiden Componenten möglich ist.

Auch die Erklärung der anscheinend complicirten Formel der Purpureoverbindungen fällt nun nicht schwer. Im Sinne der Gleichung: $7R_2O, P_2O_5, 12V_2O_5 + x\,aq = 2R_2O, H_2O, P_2O_5 + 5R_2O\,12V_2O_5 + (x-1)\,aq$ sind sie als Doppelverbindungen von saurem Phosphat und saurem Vanadat aufzufassen, und auch ihre Synthese lässt sich in diesem Sinne bewerkstelligen.

Dass sämmtliche hier angeführten Körper durch einen Ueberschuss von Alkali in ein Gemenge der Alkalisalze beider Säuren zersetzt werden, ist aus dem Gesagten ohne Weiteres verständlich [1]).

Die in dieser Arbeit, welche fortgesetzt und später an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden wird, und die in der vorstehenden entwickelten Gesichtspunkte lassen sich nun vortheilhaft zur Beurtheilung sämmtlicher complexen anorganischen Verbindungen verwerthen, wie dies in einer später erscheinenden Arbeit des Einen von uns dargethan werden soll.

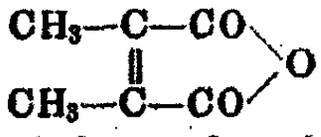
Berlin, im Mai 1890. II. Chemisches Institut der Universität.

---

284. Rudolph Fittig und Gordon Parker: Ueber die Condensation von Ketonsäuren mit zweibasischen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XXII, 2104) haben wir in einer kurzen Notiz mitgetheilt, dass die Brenztraubensäure sich mit bernsteinsaurem Natrium leicht vereinigen lasse und dabei eine sehr schön krystallisirende mit Wasserdämpfen flüchtige Säure $C_6H_6O_3$ entstehe. Bei der Fortsetzung dieser Versuche, welche durch Krankheit des Einen von uns in unliebsamer Weise verzögert wurde, hat sich nun sofort herausgestellt, dass diese Verbindung $C_6H_6O_3$, die wir aus ihrem Calciumsalz abgeschieden hatten und die in wässriger Lösung stark sauer reagirt, dennoch keine Säure, sondern das Anhydrid einer zweibasischen Säure und zwar nichts Anderes als Pyrocinchonsäure-Anhydrid,  , ist. Die von uns loc. cit. angegebenen Eigenschaften und auch der Siedepunkt 223° stimmen genau mit den Angaben von Roser [2]) und Rach [3]) über das Pyrocinchonsäure-Anhydrid überein, und wir haben auch aus unserem Körper das Baryum-, Calcium- und Silbersalz der entsprechenden zweibasischen Säure bereitet und analysirt.

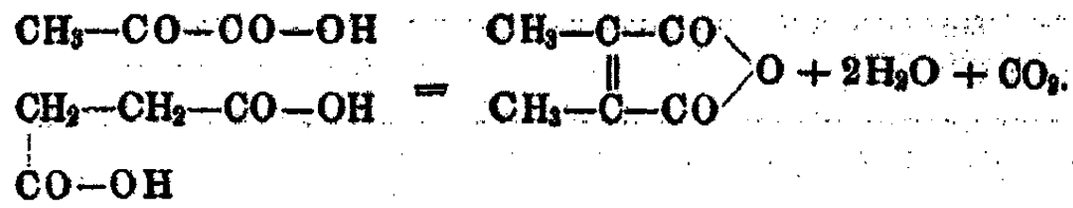
---

[1]) Zu ganz entsprechenden Ergebnissen hat eine erneute durch Hrn. Schmitz-Dumont angestellte Untersuchung der Berzelius'schen und Fernandez'schen Arsenvanadinsäure geführt, über die später berichtet werden soll.

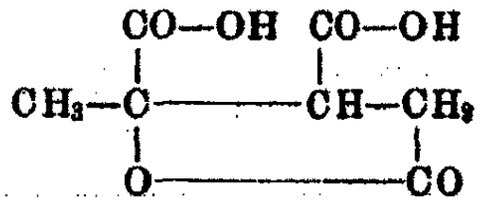
[2]) Diese Berichte XV, 1318.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 234, 35.

Die Bildung dieses Anhydrids ist leicht verständlich:



Die Brenztraubensäure condensirt sich demnach mit der Bernsteinsäure in analoger Weise wie die Aldehyde. Unsere weiteren Versuche werden zeigen, ob dabei zuerst, wie man vermuthen darf, eine Lactonsäure gebildet wird. Diese müsste dann



und identisch mit der von Rach beschriebenen Valerolactondicarbonsäure sein.

Strassburg, den 21. Mai 1890.

---

235. B. Kühn und M. Liebert: Zur Darstellung von Phenylcyanat.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die Ersetzbarkeit des Schwefels der Thioharnstoffe durch Sauerstoff legt den Gedanken nahe an die Umwandlung der Senföle in Cyanate.

Trotz der Einfachheit dieses Gedankens scheinen diesbezügliche Versuche noch nicht gemacht zu sein; in der Literatur haben wir wenigstens vergebens nach Angaben hierüber gesucht.

Die bis jetzt mit dem Phenylsenföl angestellten Experimente haben unsere Erwartung in der That bestätigt; die Reaction verläuft zwar nicht quantitativ, sie gestattet aber in kürzerer Zeit die Bereitung beliebiger Mengen Phenylcyanates, ohne Anwendung des lästigen Phosgens.

Wir verfahren folgendermaassen:

50 g (1 Mol.) käufliches Phenylsenföl werden mit 80 g (1 Mol.) wohlgetrocknetem rothem Queckeilberoxyd, welches mit grobem Glaspulver vermischt ist, im Kolben unter Rückflusskühlung im Oelbade auf 170° erhitzt. Schon nach Verlauf einer halben Stunde zeigt die

Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid und der unverkennbare Cyanatgeruch die beginnende Reaction an.

Nach 8 stündigem Erhitzen wird die Flüssigkeit aus dem Reactionskolben abdestillirt und der Fractionirung unterworfen. Der bis 170° übergehende Theil ist reines Phenylcyanat und beträgt circa 10 g, also 20 pCt. der theoretischen Ausbeute; der übrige Theil des Destillates besteht aus unangegriffenem Phenylsenföl.

Die Möglichkeit der Erzielung einer besseren Ausbeute scheitert an der Eigenschaft des erhitzten Schwefelquecksilbers, zusammenzubacken und unverändertes Oxyd einzuschliessen, welches dadurch der Wirkung des Senföles entgeht.

Diesen Schwierigkeiten könnte vielleicht durch geeignete Vorrichtungen begegnet werden, welche eine fortwährende Bewegung des Reactionskolbens während des Erhitzens ermöglichen.

Bei Anwendung grösserer Mengen Quecksilberoxyd wird auffallender Weise die Ausbeute verringert, und bei höheren Temperaturen bildet sich gar kein Cyanat.

So erhielten wir bei 8stündigem Erhitzen von 25 g Phenylsenföl (1 Mol.) mit 80 g Quecksilberoxyd (2 Mol.) auf 220° unter guter Rückflusskühlung eine geruchlose, trockene, schwarze Masse, aus welcher sich durch Alkohol ein prachtvoll blauer, schwefelhaltiger Farbstoff ausziehen lässt, über den wir später berichten werden.

Versuche zur Darstellung anderer Cyanate aus Tolyl-, Naphtyl- und namentlich Allylsenföl sind bereits im Gange.

Berlin, im Mai 1890. Dr. Kühn's Laboratorium.

---

236. F. W. Clarke und E. A. Schneider: Ueber die chemische Constitution des Talks.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Im Laufe der letzten fünf Jahre ist eine Reihe von Untersuchungen über die chemische Structur verschiedener Silicate aus dem Laboratorium des United States Geological Survey in Washington hervorgegangen. Bis jetzt wurden Schlüsse auf die chemische Constitution der untersuchten Mineralien aus sorgfältigen vergleichenden Analysen, aus gemeinschaftlichen Vorkommnissen und endlich aus ihren Verwitterungsproducten gezogen.

Im Folgenden geben wir eine vorläufige Notiz über eine neue Richtung, die wir bei unseren Untersuchungen eingeschlagen haben,

und zwar mit gutem Erfolge. — Bis jetzt sind sechszehn Magnesiasilicate, bestehend aus Serpentinen, Chloriten, Glimmern und Vermiculiten, ausserdem Talk und Olivin einem sorgfältigen Studium unterworfen worden.

Die Untersuchungsmethode bestand wesentlich in folgenden Operationen: Erstlich wurde jedes Mineral in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes auf ungefähr 400° erhitzt (Temperaturmessung mittelst Schmelzpunkt von Salzen, die in Capillarröhren eingeschlossen waren), bis sein Gewicht constant blieb; die Einwirkung, welche stattgefunden hatte, wurde quantitativ verfolgt. Sodann wurde die Einwirkung wässeriger Chlorwasserstoffsäure sowohl auf die frischen als auch auf die stark geglühten Mineralien beobachtet. Endlich wurden die Temperaturen, bei welchen das Wasser entweicht, sorgfältig bestimmt und die Spaltung des Moleküls beim Erhitzen, so weit als thunlich, verfolgt.

Die Art und Weise unseres Verfahrens wird sich wohl am besten an einem concreten Beispiel erläutern lassen. Es sind als Ausdruck für die Constitution des Talks zwei Formeln vorgeschlagen worden. Gewöhnlich wird Talk als ein saures Metasilicat, $H_2Mg_3(SiO_3)_4$, angesehen. Neuerdings hat jedoch **Groth** vorgeschlagen, dieses Silicat als ein basisches Pyrosilicat, $Mg(Si_2O_5)_2(MgOH)_2$, welches von der Säure $H_2Si_2O_5$ abzuleiten ist, zu betrachten.

Der Talk, den wir speciell studirt haben, ist ein schön blätteriges, apfelgrünes Mineral, welches von **Hunters Mill**, Fairfax County, Virginia stammte. Die Analyse des lufttrockenen Materials gab folgende Resultate:

SiO_2	62.27 pCt.
Al_2O_3	0.15 »
Fe_2O_3	0.95 »
MgO	30.95 »
FeO	0.85 »
MnO	Spur
H_2O (105°)	0.07 pCt.
Glühverlust	4.84 »
	100.08 pCt.

Diese analytischen Daten stimmen genau auf die normale Formel $H_2Mg_3Si_4O_{12}$. Blos 0.06 pCt. Wasser entwichen bei 250—300°; der Rest des Wassers nur bei Rothgluth. — Eine abgewogene Menge des Minerals wurde im Platinschiffchen einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes bei 383—412° ausgesetzt; von Zeit zu Zeit wurde dieselbe gewogen, bis das Gewicht constant blieb; dieses trat nach 15stündigem Erhitzen ein. — Die Gewichtsänderung war kaum merklich. Nachdem der Inhalt des Platinschiffchens mit Wasser, welches

mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure angesäuert war (um etwa gebildetes Magnesiumoxychlorid zu zerstören) ausgelaugt worden war, wurde gefunden, dass nur 0.23 pCt. Magnesia in Chlorid übergeführt worden waren, während im Serpentin mehr als 16 pCt. und im Ripidolith fast 14 pCt. Magnesia bei derselben Behandlung in Chlorid übergegangen waren.

Olivin verhielt sich wie Talk gegenüber trockenem Chlorwasserstoff; er wurde nur ganz oberflächlich angegriffen. Andererseits wurden alle diese Mineralien mit Ausnahme des Talks leicht von wässeriger Chlorwasserstoffsäure zersetzt; blos Talk wurde so gut wie garnicht von wässeriger Chlorwasserstoffsäure angegriffen. So wurde z. B. Talk 32 Tage auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.12 digerirt, wobei nur 4 pCt. Magnesia als Magnesiumchlorid in Lösung gingen; kürzere Digestion übte gar keine Einwirkung aus.

Diese Widerstandsfähigkeit des Talk's gegenüber Salzsäure ist ein gewichtiges Argument gegen die Annahme der basischen Pyrosilicatformel. Im Allgemeinen sind die Mineralien, welche die —Mg—OH-Gruppe enthalten, leicht durch Salzsäure zersetzbar; auch zeigen die von uns gefundenen Thatsachen, welche an anderm Orte ausführlich dargelegt werden sollen, dass derjenige Theil der Magnesia, welcher durch trocknen Chlorwasserstoff bei ungefähr 400° in Magnesiumchlorid übergeführt wird, dieser Atomgruppe entspricht. Wenn also die Gruppe —Mg—OH im Talk vorhanden wäre, so müsste sie vollkommen durch trocknen Chlorwasserstoff bei 400° in Magnesiumchlorid übergeführt worden sein. Dieses Argument spricht also gegen die Annahme der Groth'schen Formel, wenngleich die Beweisführung noch nicht als vollkommen abgeschlossen angesehen werden kann.

Versuche in anderer Richtung haben unserer Annahme eine neue Stütze verliehen. Wenn die Groth'sche Formel der richtige Ausdruck für die Constitution des Talks ist, so sollte das Talkmolekül keine Spaltung durch Wasserverlust erleiden, sondern sich gemäss den weiter unten folgenden Formelbildern verhalten:

$$Mg\begin{matrix}<Si_2O_5—Mg—OH\\<Si_2O_5—Mg—OH\end{matrix} = Mg\begin{matrix}<Si_2O_5—Mg\\<Si_2O_5—Mg\end{matrix}>O + H_2O.$$

Andererseits sollte sich ein saures Metasilicat $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ beim Glühen in $H_2O + SiO_2 + 3MgSiO_3$ spalten; in anderen Worten, der vierte Theil der gesammten Kieselsäure sollte frei werden. Dieses ist auch in der That der Fall. Eine Quantität Talk wurde kurze Zeit (½ Stunde) über dem Gebläse erhitzt; das calcinirte Product wurde sodann mit Soda gekocht. 15.36 pCt. Kieselsäure gingen in Lösung, während die Theorie für den vierten Theil der gesammten Kieselsäure 15.57 pCt. verlangt. — Zur Controle wurde nicht geglühter frischer Talk mit Sodalösung gekocht; so gut wie keine Kieselsäure ging in Lösung.

Wurde Talk eine längere Zeit, als die oben angegebene geglüht, so ging weniger Kieselsäure beim Auskochen mit Soda in Lösung; der Grund hierfür ist in dem Umstand zu suchen, dass die lösliche Modification der Kieselsäure durch längeres Glühen wieder unlöslich wird.

Zwei wesentliche Thatsachen sind mithin festgestellt worden: einerseits die Stabilität des Talks gegenüber Salzsäure, andererseits seine Spaltung beim Glühen unter Freiwerden von Kieselsäure.

Diese Thatsachen sind mithin mit der Metasilicatformel und keiner anderen vereinbar.

Die Untersuchung der anderen oben erwähnten Magnesiasilicate ist nach derselben Methode betrieben worden und im Wesentlichen vollendet. Die Resultate sollen demnächst veröffentlicht werden. Es ist unsere Absicht, dieselbe Methode der Untersuchung auf die Gruppe der Zeolithe auszudehnen, und wir hoffen, dass uns dieses Feld noch für einige Zeit überlassen bleibt.

Washington D. C., May 16. 1890.
Laboratory U. S. Geological Survey.

---

237. Otto Kym: Ueber das β-Dinaphtylharnstoffchlorid und den β-Tetranaphtylharnstoff.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Vor ein paar Monaten habe ich mitgetheilt, dass das β-Dinaphtylharnstoffchlorid aus dem β-Dinaphtylamin und Phosgen in Toluollösung am besten bei 150—160° dargestellt werde [1]).

Die HH. B. Kühn und N. Landau [2]) gaben bald darauf an: eine Reaction habe schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Sie nehmen 20 g β-Dinaphtylamin, gelöst in 600 g Benzol, setzen dazu 40 g 20 proc. toluolische Phosgenlösung — und scheint die Reaction, soweit ihre Angaben schliessen lassen, nach 2 Stunden beendigt zu sein.

Die dem β-Dinaphtylamin für die gewöhnliche Temperatur zugeschriebene Löslichkeit in Benzol (1 Thl. in 30 Thl. Benzol) war für mich, nach dem Gesammteindruck mannigfacher Erfahrung, eine unerwartet hohe. Dies gab den Anlass zu ein paar quantitativen Ermittelungen.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 427.
[2]) Diese Berichte XXIII, 811.

Benzol wurde bei Siedhitze mit ganz reinem β-Dinaphtylamin (Schmelzpunkt 171°) gesättigt und der Gehalt der erkalteten und über Nacht gestandenen Lösung an diesem Amin bestimmt.

a) 18.6445 g bei 14.5° gesättigte, klar filtrirte Lösung liessen zurück 0.1985 g β-Dinaphtylamin.

b) 11.5450 g Lösung von anderer Darstellung, doch gleicher Temperatur, lieferten 0.1220 g Naphtylverbindung.

Hiernach erheischt die Lösung von 1 Theil β-Dinaphtylamin bei 14.5° nach a) 92.9, b) 93.6 Thl. Benzol.

Noch liess sich denken, dass die HH. Kühn und Landau nur oberflächlich gereinigtes β-Dinaphtylamin angewandt hätten, dessen Benzollöslichkeit eine beträchtlich grössere sein konnte.

Daher wurde rohes β-Dinaphtylamin (welches das Laboratorium der Liberalität der HHrn. Durand & Huguenin in Basel verdankt) nur destillirt und seine Löslichkeit in Benzol unter gleichen Umständen wie oben ermittelt.

12.4975 g Lösung hinterliessen 0.1745 g β-Dinaphtylamin, entsprechend einem Gewichtstheil auf 70.6 Thl. Benzol.

Das noch rohe secundäre Amin ist in Benzol bei Lufttemperatur wohl löslicher als die reine Verbindung, doch keineswegs in auffallendem Grade.

Ich hatte früher eine benzolische β-Dinaphtylaminlösung mit überschüssiger Phosgen-Toluollösung in geschlossener Eprouvette über Nacht sich selbst überlassen, und war keine Ausscheidung entstanden.

Bei neueren Versuchen in grösserem Maassstabe — mit 2 g reinem β-Dinaphtylamin in 200 g Benzol (also beinahe gesättigte Lösung) und 4 g 20 proc. toluolische Phosgenlösung — blieb die Flüssigkeit 2 und 3 Stunden völlig klar, dann trat eine nur sehr allmählich zunehmende krystallinische Ausscheidung (jedenfalls salzsaures β-Dinaphtylamin) ein. Sie war nach 3—4 Tagen noch nicht zu Ende, indem klares, natürlich luftdicht abgeschlossenes Filtrat beim Aufbewahren noch mehr krystallinische Substanz absetzte.

Relativ rohes β-Dinaphtylamin in gesättigter benzolischer Lösung reagirte mit Phosgen wohl rascher, aber noch immer sehr langsam.

Ich habe übrigens diese Modificationen der Bereitung von β-Dinaphtylharnstoffchlorid nicht weiter verfolgt.

Mein Darstellungsverfahren (l. c.), bei dem allerdings unter Verschluss zu arbeiten ist, wogegen ein unmässiges Volumen Benzol und die lange Versuchsdauer (s. vorhin mitgetheilte Ergebnisse) hinwegfallen, halte ich für unbedingt vortheilhafter.

β-Tetranaphtylharnstoff.

Diese Darstellung dieses Harnstoffes durch Erhitzen von β-Dinaphtylamin und dessen Harnstoffchlorid mit Zinkstaub ist mir früher nicht gelungen.

Nach den HHrn. Kühn und Landau aber lässt sich der β-Tetranaphtylharnstoff doch in solcher Weise erhalten. Sie geben über ihn an, dass er hellbraun gefärbte, prismatische Nadeln bilde, sich schwer in Alkohol, Aether, leicht in Benzol und Eisessig löse. Sein Schmelzpunkt soll 167—169° sein, d. h. noch unter demjenigen des β-Dinaphtylamins, 171°, und β-Dinaphtylaminharnstoffchlorids, 173°, liegen.

Bei dem so viel höheren Moleculargewicht des quaternären Harnstoffs mussten obige Schmelzpunktverhältnisse befremden. Dies um so mehr, als Michler's Tetraphenylharnstoff (Schmp. 183°) weit höher schmilzt als das Diphenylamin (Schmp. 54°) und Diphenylaminharnstoffchlorid (Schmp. 85°).

Auch andere ähnliche, in neuester Zeit von Hrn. Paschkovezki dargestellte quaternäre Harnstoffe schmelzen viel höher als die correspondirenden secundären Amine und deren Harnstoffchloride.

Paschkovezki bereitete jene Harnstoffe durch Erhitzen der Amine und Chloride unter Verschluss mit Xylol im Verhältniss von 2 : 1 Molekülen, ohne Zinkzusatz.

Ich nahm ohne Weiteres nahezu gleiche Moleküle der Ingredientien zum β-Tetranaphtylharnstoff.

2 g reines β-Dinaphtylamin und 2.5 g β-Dinaphtylharnstoffchlorid (ber. 2.46 g) wurden in einer mit Gasentwicklungsröhre versehenen Eprouvette über 200° erhitzt.

Gegen 240° begann reichliche Chlorwasserstoffentwicklung, welche jedoch bald nachliess und nach circa 3 Stunden aufhörte. Schliessliche Temperatur 260°. Die dicke homogene Schmelze erstarrte zu einer braunen, spröden, durchweg krystallinischen Masse. Sie löste sich als Pulver unschwer in kochendem Xylol. Die dunkle Solution schied beim Erkalten und einigem Stehen in reichlicher Menge kleine, undeutliche, rothbraune Kryställchen aus. Sie wurden abfiltrirt und beim Waschen mit etwas kaltem Benzol gelb erhalten. In kochendem Benzol lösten sie sich unschwer. Trockener Chlorwasserstoff fällte aus der erkalteten Lösung nur eine ganz geringe Menge β-Dinaphtylamin. Das stark eingeengte Filtrat davon setzte beim Erkalten ziemlich ausgiebig gelbweisse, kleine, wenig deutliche, sandartig aussehende Kryställchen ab, welche beim Waschen und Auskochen mit Alkohol eine reine weisse Farbe annahmen. Schmelzpunkt direct und nach dem Umkrystallisiren 294—295°.

Weitere und recht reichliche Mengen obiger Substanz enthielt die xylolische Mutterlauge der rothbraunen krystallinischen ersten Aus-

scheidung. Sie sind daraus nach dem eben zuvor mitgetheilten Verfahren rein dargestellt worden. Schmelzpunkt auch des Mutterlaugenpräparats 294—295°.

Die Elementaranalyse (sehr scharf getrocknete Substanz) stimmte auf den erwarteten quaternären Harnstoff, $CO[N(C_{10}H_7)_2]_2 = C_{41}H_{28}N_2O$.

0.1348 g Substanz lieferten 0.4310 g Kohlendioxyd und 0.0622 g Wasser.

0.1219 g Substanz gaben 0.3894 g Kohlendioxyd und 0.0565 g Wasser.

0.0984 g Substanz gaben 4.8 ccm feuchten Stickstoff bei 22.5°, Barometerstand 719.5 mm.

	Berechnet	Gefunden		
Kohlenstoff	87.24	87.20	87.12	pCt.
Wasserstoff	4.96	5.13	5.15	»
Stickstoff	4.96	5.25	—	»

Der Art und Weise, wie sich der β-Tetranaphtylharnstoff aus Benzol ausscheidet, habe ich bereits gedacht. Besser, in kleinen glänzenden, zum Theil verflachten Nädelchen, krystallisirt der quaternäre Harnstoff aus vielem kochendem Alkohol oder Eisessig. Die Eisessigkrystallisation hatte leichten Gelbstich, übrigens noch denselben Schmelzpunkt (294°—295°).

In kaltem Alkohol und Eisessig ist der neue Harnstoff beinahe unlöslich, auch beim Erhitzen (namentlich in Alkohol) wenig löslich. Dagegen wird er von Benzol in der Kälte relativ ziemlich leicht und in der Hitze leicht aufgenommen.

Nach Schmelzpunktshöhe steht der β-Tetranaphtylharnstoff (294 bis 295°) zum β-Dinaphtylamin (171°) ungefähr ebenso wie der quaternäre Phenylharnstoff (183°) zum Diphenylamin (54°).

Was es mit der isomeren Naphtylverbindung vom Schmp. 167° bis 169° der HHrn. Kühn und Landau für eine Bewandtniss hat, habe ich nicht untersucht und ich unterlasse daher jede Meinungsäusserung.

Die Ausbeuten am hochschmelzenden β-Tetranaphtylharnstoff waren bei wiederholter Darstellung, wie hier noch erwähnt sei, durchaus befriedigend.

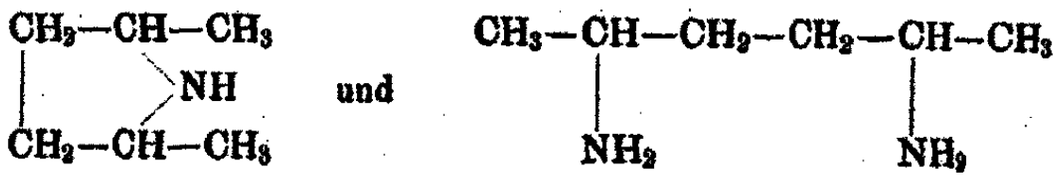
Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

238. Julius Tafel und Adolf Neugebauer: Ueber Dimethylpyrrolidin und Diamidohexan.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns[1]) bei der Reduction des Diphenylhydrazons des Acetonylacetons zwei Basen $C_6H_{13}N$ und $C_6H_{16}N_2$ erhalten, welchen dieser Entstehungsweise gemäss die Formeln:



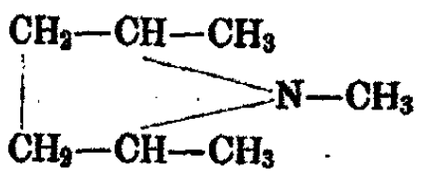
und

zugeschrieben werden durften.

Wir haben die beiden Körper einer genaueren Untersuchung unterzogen, welche die Richtigkeit dieser Anschauung vollauf bestätigte.

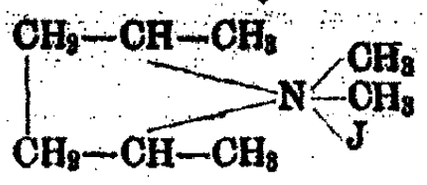
Das Diamidohexan zeigt in seinem chemischen Verhalten, in der Zusammensetzung seiner Salze und in seinen physikalischen und physiologischen Eigenschaften voll und ganz den Charakter eines Diamins der aliphatischen Reihe. Ganz analog, wie das Pentamethylendiamin Ladenburg's[2]) durch Destillation seines salzsauren Salzes in Piperidin übergeht, lässt sich auch das Diamidohexan in das entsprechende Imin, das Dimethylpyrrolidin, überführen.

Letzteres zeigt fast ganz dieselben äusseren Eigenschaften wie das 2-Methylpyrrolidin, welches wir früher[3]) beschrieben haben. Bei Behandlung mit salpetriger Säure bildet das Dimethylpyrrolidin ein Nitrosamin und dieses liefert bei der Reduction ein Hydrazin. Somit ist das Vorhandensein einer Imidogruppe in dem Körper erwiesen. Eine Bestätigung dieses Resultates bietet der Verlauf der Methylirung der Base, welche ganz analog der vollständigen Methylirung des Piperidins von A. W. Hofmann[4]) und des Pyrrolidins von Ciamician und Magnaghi[5]) durchgeführt werden konnte. Zunächst entstehen die Körper:

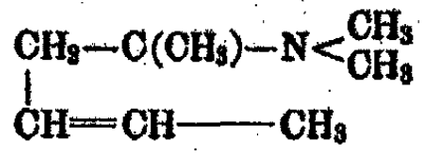


[1]) Diese Berichte XXII, 1858.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3100.
[3]) Diese Berichte XX, 251 und XXII, 1866.
[4]) Diese Berichte XIV, 659.
[5]) Gazz. chim. 15, 485.

Trimethylpyrrolidin und das Jodmethylat:



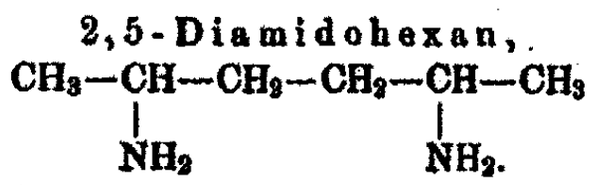
Letzteres liefert beim Schmelzen mit Kali eine tertiäre Base $C_6H_{16}N$, welcher wir nach dem Vorgange Ladenburg's [1]) die Formel:



zuschreiben und die wir daher 2-Dimethylamido-4, 5-Hexylen nennen.

Die eine der beschriebenen Basen, das Diamidohexan, ist in letzter Zeit von G. Ciamician und C. U. Zanetti aus dem Dioxim des Acetonylacetons durch Reduction erhalten worden [2]).

2,5-Diamidohexan,



Zum Zweck der Darstellung des Diamidohexans aus dem Doppelhydrazon des Acetonylacetons ist es nicht nöthig, das Hydrazon zu isoliren. Wir haben die alkoholischen Lösungen der berechneten Mengen Acetonylaceton und Phenylhydrazin zusammengegeben, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und direct mit Natriumamalgam und Eisessig behandelt.

Die früher beschriebene Trennung der beiden basischen Producte durch ihre Oxalate hat sich auch bei Verarbeitung grösserer Mengen als vollständig hinreichend erwiesen.

Das Diamidohexan zeigt analog dem Putrescin und Cadaverin, in Form seines salzsauren Salzes angewendet, keine giftigen Wirkungen. Nach Versuchen, welche Hr. Dr. Jessen auszuführen die Freundlichkeit hatte, wirkt der Körper auf Kaninchen in Gaben von 0.2 g (subcutan und per os) in keiner Weise ein.

Salze des Diamidohexan.

Diamidohexanchlorhydrat. Wird die wässrige Lösung der Base mit Salzsäure neutralisirt und die Lösung verdampft, so hinterbleibt ein Syrup, welcher auf Zusatz von Alkohol krystallinisch erstarrt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 247, 61.

[2]) Diese Berichte XXII, 3177. Dort wurde (nach einer freundlichen Privatmittheilung von Hrn. Ciamician) in Folge eines Irrthums die von mir ausgeführte Reduction des Acetonylacetondiphenylhydrazons Hrn. C. Paal zugeschrieben.

Das Salz ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung in farblosen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{16}N_2$, 2 HCl
HCl	38.42	38.56 pCt.

Das Diamidohexanchloroplatinat fällt aus, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit wässrigem Platinchlorid versetzt. Es krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist, in zu Drüsen vereinigten Blättern. Bei 238° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{18}N_2Cl_2)PtCl_4$
Pt	37.23	37.02 pCt.

Diamidohexangoldchlorid. Versetzt man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes der Base mit überschüssigem Goldchlorid und einigen Tropfen Salzsäure und giebt dann viel Aether zu, so krystallisirt das Goldsalz in kleinen, goldgelben Prismen. Dasselbe ist in kaltem Alkohol leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{16}N_2Cl_2) . 2\,AuCl_3$
Au	49.55	49.50 pCt.

Diamidohexancarbonat. Leitet man in die ätherische Lösung des Diamidohexans Kohlensäure, so fällt ein weisser, krystallinischer Körper, dessen Stickstoffgehalt der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-CH(CH_3)-NH-CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH(CH_3)-NH_2-O \end{array}$$

entspricht.

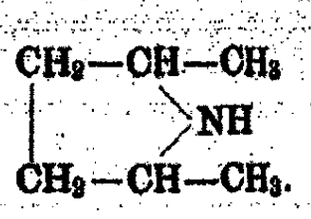
	Gefunden		Ber. für $C_7H_{16}N_2O_2$
N	17.41	17.60	17.50 pCt.

Der Körper ist in kaltem Wasser leicht, etwas schwerer in kaltem Alkohol löslich und löst sich nicht in Aether. Wird derselbe in Lösung oder für sich erhitzt, so zersetzt er sich (bei etwa 100°) unter lebhafter Gasentwicklung.

Ueberführung von Diamidohexan in Dimethylpyrrolidin.

Das völlig trockene salzsaure Diamidohexan wird aus Glaskugeln möglichst rasch über freier Flamme destillirt. Neben Salmiak und salzsaurem Dimethylpyrrolidin gehen beträchtliche Mengen von unverändertem salzsaurem Diamidohexan über.

Das Basengemenge wird mit viel Kali aus dem Oelbade destillirt. Es geht zuerst Ammoniak weg, dann destilliren die Basen, welche über Baryumoxyd getrocknet durch fractionirte Destillation getrennt werden.

2,5-Dimethylpyrrolidin, 

Von den Salzen des Dimethylpyrrolidins sind das Oxalat und das Platindoppelsalz[1]) schon beschrieben. Das Hydrochlorat krystallisirt beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in farblosen Nadeln, welche bei 188—190° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}NCl$
HCl	26.79	26.88 pCt.

Nitrosodimethylpyrrolidin.

Das Dimethylpyrrolidin wird in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und Natriumnitrit unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen. Dabei scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen, mit kohlensaurem Kali getrocknet und im Vacuum fractionirt wird.

Unter einem Druck von 60 mm geht bei 135° ein gelbes Oel über.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}N_2O$
C	56.09	56.25 pCt.
H	9.66	9.37 »
N	21.64	21.87 »

Das Nitrosamin ist leichter als Wasser, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkalien, kohlensaure Alkalien und Kochsalz abgeschieden. In Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol ist das Nitrosamin leicht löslich, ebenso in 50 procentiger Essigsäure, etwas schwerer in Ligroïn. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, erst beim Erwärmen tritt Gelbfärbung und Gasentwicklung ein. Das Auftreten von Pyrrol konnte nicht beobachtet werden.

Hydrazin des Dimethylpyrrolidins.

Das rohe Nitrosodimethylpyrrolidin wird mit der fünffachen Menge Wasser und 7 Theilen Zinkstaub versetzt und sieben Theile 50 procentiger Essigsäure allmählich unter gelindem Kühlen zugegeben. Wenn alle Essigsäure eingetragen, wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, vom Zinkstaub abfiltirt und mit heissem Wasser gewaschen. Die saure Lösung wird mit concentrirter Kalilauge übersättigt, dann mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein gelbes, eigenthümlich riechendes Oel, welches Fehling'sche Lösung in der Wärme stark reducirt. Das Oel wurde über Baryumoxyd

[1]) Diese Berichte XXII, 1859.

getrocknet und fractionirt. Hierbei zeigte sich, dass ein beträchtlicher Theil des Oeles aus Dimethylpyrrolidin bestand. Das Hydrazin wurde nicht rein erhalten, dagegen gelang es leicht, das Dimethylpyrrolidintetrazon zu isoliren. Zu diesem Zwecke wird in die ätherische Lösung des Hydrazins so lange Quecksilberoxyd eingetragen, bis dasselbe sich nicht mehr schwärzt. Die Oxydation verläuft unter Erwärmen, das Product reducirt Fehling'sche Lösung nicht mehr. Beim Verdampfen des ätherischen Filtrates hinterbleibt ein gelbes Oel, das auf Wasserzusatz erstarrt. Zur Reinigung wurde die Substanz in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

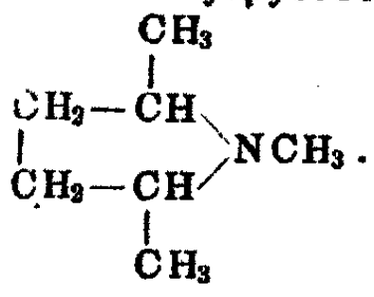
Das Dimethylpyrrolidintetrazon ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform leicht löslich. In verdünnten Säuren löst es sich ebenfalls leicht auf, beim Erwärmen tritt Gasentwicklung ein. Das Auftreten von Pyrrol konnte dabei nicht beobachtet werden. Das Tetrazon destillirt unzersetzt und schmilzt bei 43°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4$
C	64.23	64.28 pCt.
H	10.93	10.71 »
N	24.91	25.00 »

Methylirung des Dimethylpyrrolidins.

Die Base vereinigt sich mit Jodmethyl direct unter sehr heftiger Reaction, sie wurde daher in Aether gelöst, unter Kühlung langsam mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich dann unter dem Aether ein gelbes Oel ab, welches aus den jodwasserstoffsauren Salzen des Di- und Trimethylpyrrolidins und dem Jodmethylat des letzteren besteht. Wird dieses Oel mit wenig kaltem Alkohol versetzt, so gehen die Hydrojodate in Lösung, während das Jodmethylat sich krystallinisch ausscheidet.

1, 2, 5-Trimethylpyrrolidin,



Zur Isolirung des Trimethylpyrrolidins wurde das oben erwähnte Salzgemisch in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung mit Kali versetzt, dabei scheidet sich das Jodmethylat als schweres, bald zu einer weissen Krystallmasse erstarrendes Oel ab, während Di- und Trimethylpyrrolidin sich an der Oberfläche ansammeln. Die Basen werden mit Aether aufgenommen, der ätherische Auszug mit ver-

dünnter Schwefelsäure geschüttelt und die saure Lösung mit Natronlauge nahezu neutralisirt. Wird jetzt mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit gekocht, so scheidet sich das Nitrosamin des Dimethylpyrrolidins als gelbes Oel ab und kann durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether vollständig entfernt werden. Die wässerige Lösung wird nun einige Zeit zur Entfernung des Aethers gekocht, dann mit festem Kali destillirt and das übergehende Trimethylpyrrolidin über Baryumoxyd fractionirt. Es siedet bei 115—116°, Barometerstand 750 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}N$
C	74.21	74.33 pCt.
H	13.28	13.27 »

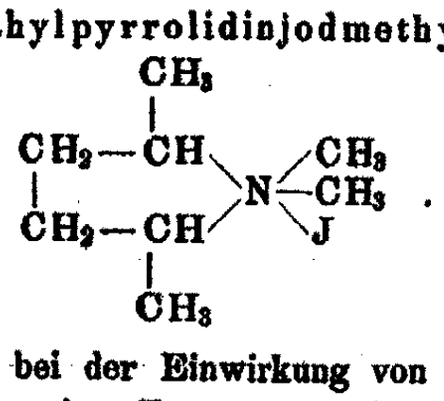
Die Base erwärmt sich bei Zusatz von Wasser, ist aber mit demselben nicht mischbar, sondern nur schwer löslich. Der Geruch des Körpers ist ganz ähnlich dem des Dimethylpyrrolidins.

Das Hydrochlorat des Trimethylpyrrolidins krystallisirt in glänzenden weissen Prismen, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure neutralisirt und vorsichtig Aether zusetzt.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NCl$
HCl	24.4	24.36 pCt.

Das Platindoppelsalz wird als gelbes Oel erhalten, das auch in heissem Alkohol schwer löslich ist, beim Erkalten wieder ausfällt, aber keine Neigung zum Krystallisiren zeigt.

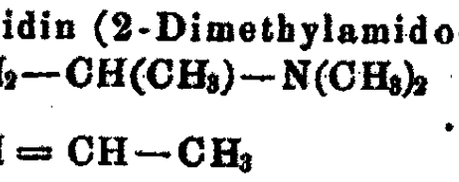
Trimethylpyrrolidinjodmethylat,



Das Salz entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylpyrrolidin unter starker Erwärmung. Es ist in Wasser leicht, in warmem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in wohl ausgebildeten, farblosen Prismen, welche bei 255—256° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{18}NJ$
N	5.58	5.49 pCt.

Tetramethylpyrrolidin (2-Dimethylamido-4, 5-Hexylen),



Wird das Trimethylpyrrolidinjodmethylat in wenig Wasser gelöst, mit viel festem Kali versetzt und direct über freier Flamme

erhitzt, so löst sich die zuerst ausgeschiedene Salzmasse wieder auf und es geht neben Wasser die neue Base über. Das Destillat wurde nochmals über Kali destillirt, auf die weitere Reinigung der bei etwa 130° siedenden Base jedoch verzichtet. Dieselbe ist ein stark alkalisches, in Wasser wenig lösliches, im Geruch dem Pyrrolidinderivat ähnliches Liquidum. Durch Behandeln mit Jodmethyl wird sie direct in das Jodmethylat übergeführt.

Das Tetramethylpyrrolidinjodmethylat ist in warmem Alkohol bedeutend leichter löslich als das Dimethylpyrrolidinjodmethylat, sein Schmelzpunkt liegt bei 187°.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NJ$
C	39.92	40.14 pCt.
H	7.42	7.43 »
N	5.3	5.20 »

---

239. Julius Tafel und Carl Enoch: Ueber die Alkylirung der Säureamide. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Im Anschluss an das früher Berichtete[1]) haben wir neuerdings das *m*-Nitrobenzamid durch Behandlung seines Silbersalzes mit Jodäthyl in *m*-Nitrobenzimidoäther übergeführt, um so einen weiteren Beweis für die allgemeine Gültigkeit der betreffenden Reaction für die aromatischen Amine zu erhalten. Andererseits haben wir bei mehreren fetten Aminen, so bei dem Acetamid, Harnstoff, Malonamid, Oxamäthan und Monochloracetamid uns vergebens bemüht, die Reaction durchzuführen. Von einigen dieser Körper lassen sich keine beständigen Silbersalze darstellen, andere geben wohl solche, aber die Einwirkung des Jodäthyls auf dieselben verläuft nicht in der gewünschten Weise. Auch das Phenylacetamid bleibt der Aethylirung unzugänglich.

Aethylirung des *m*-Nitrobenzamid.

Das *m*-Nitrobenzamid haben wir durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid nach der Methode von Reichenbach und Beilstein[2]) gewonnen. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das Amid

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 103.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 132, 141.

in verdünntem Alkohol gelöst und, wie früher beim Benzamid[1]) beschrieben, mit Silbernitrat und Natronlauge gefällt. Man erhält einen weissen, schleimigen Niederschlag, der sich nur äusserst langsam filtriren und auswaschen lässt. Dabei tritt stets eine geringe Zersetzung ein, so dass die Silberbestimmung keine scharfe Zahl liefert.

	Gefunden			Ber. für $C_7H_5N_2O_3Ag$
	I.	II.	III.	
Ag	40.54	40.2	40.09	39,56 pCt.

Getrocknet bildet die Verbindung ein graues Pulver. Dasselbe wurde mit überschüssigem Jodäthyl unter häufigem Umschütteln mehrere Tage auf 50° erwärmt, dann die Masse mit Aether verdünnt, filtrirt und mit ätherischer Salzsäure gefällt. Der salzsaure *m*-Nitrobenzimidoäthyläther fällt als weisse, nicht deutlich krystallinische Masse aus, welche filtrirt und mit Aether gewaschen im Exsiccator zu einer hornartigen Masse eintrocknet. Von diesem Product haben wir 90 pCt. der theoretischen Menge erhalten. Zur Analyse wurde dasselbe in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_2O_3Cl$
N	11.93	12.14 pCt.
Cl	15.16	15.40 »

Der salzsaure *m*-Nitrobenzimidoäther ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung zeigt beim Erwärmen ein eigenthümliches Verhalten. Sie trübt sich unter Ausscheidung eines Oeles, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt und reiner *m*-Nitrobenzoësäure-Aethylester ist. Derselbe entsteht glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)C(NH)OC_2H_5 + H_2O = C_6H_4(NO_2)COOC_2H_5 + NH_3.$$

Der Ester wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Seinen Schmelzpunkt fanden wir bei 43° (uncorrigirt), während derselbe von E. Kopp[2]) zu 47°, und von Chancel[3]) zu 42° angegeben worden ist.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_4$
C	55.61	55.38 pCt.
H	4.57	4.61 »

Das Filtrat vom *m*-Nitrobenzoësäureäthylester wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Platinchlorid versetzt und abgedampft. Dabei scheidet sich Platinsalmiak in wohlausgebildeten Krystallen ab.

m-Nitrobenzimidoäthyläther, $NO_2—C_6H_4—C(NH)—OC_2H_5$.

Wird das salzsaure Salz des Aethers in kaltem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron versetzt, so fällt

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 104.
[2]) Jahresbericht 1847—48, 737.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 72, 275.

ein farbloses Oel aus, welches mit Aether aufgenommen wird. Letzterer hinterlässt ein gelbliches, dickflüssiges Oel, welches wir bisher nicht zum Krystallisiren bringen konnten. Wir haben daher aus demselben Salze darzustellen versucht, haben aber dabei meist eine Zersetzung des Körpers unter Bildung von Ammoniaksalz beobachtet. Leicht lässt sich das saure Oxalat der Verbindung im reinen Zustand darstellen. Dasselbe fällt, wenn man eine ätherische Lösung des Aethers mit überschüssiger, alkoholischer Oxalsäure versetzt, in wohlausgebildeten Krystallen aus. Das Salz umzukrystallisiren ist nicht rathsam, weil es sich schon beim gelinden Erwärmen seiner Lösung zersetzt. Wir haben daher das direct ausgefallene Product analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_7$
N	9.62	9.86 pCt.
C	46.74	46.48 »
H	4.35	4.22 »

Das Salz schmilzt bei 132° unter Zersetzung.

m-Nitrobenzamidin, $NO_2-C_6H_4-C(NH)-NH_2$.

Das salzsaure Amidin wurde ganz nach der Methode Pinner's[1]) aus dem salzsauren Nitrobenzimidoäther dargestellt und als eine weisse Krystallmasse erhalten. Es löst sich in Wasser sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in farblosen Tafeln gefällt, welche bei 240° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8N_3O_2Cl$
N	20.84	20.79 pCt.
C	42.07	41.68 »
H	4.10	3.97 »
Cl	17.5	17.6 »

Wird die alkoholische Lösung des salzsauren Amidins mit Platinchlorid versetzt und Aether zugefügt, so fällt ein Platindoppelsalz in schwach gelben, schillernden Blättchen aus. In wässeriger Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt, liefert das Salz das freie Amidin, welches in concentrirtem Alkali unlöslich, sich als Oel abscheidet und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch viel Aether kann es aufgenommen werden. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine farblose, aber nicht deutlich krystallinische Masse, welche sich in Wasser leicht löst und stark alkalisch reagirt.

Bei Gelegenheit vorstehender Untersuchungen sind wir auf ein merkwürdiges Verhalten der Metallverbindungen von Säureamiden gestossen. Dieselben addiren nämlich zum grössten Theil Jod unter Bildung einheitlicher Substanzen, so haben wir z. B. vom Acetamid-Quecksilber und Benzamid-Quecksilber Verbindungen erhalten, welchen

[1]) Diese Berichte XVI, 1647.

wahrscheinlich die Formeln $(CH_3CONH)_2HgJ_2$ und $(C_6H_5CONH)_2HgJ_2$ zukommen. Die Letztere geht beim Behandeln mit Alkohol in einen neuen, schön krystallisirten Körper über, dem wahrscheinlich die Formel $C_6H_5CO(NH)HgJ$ zukommt. In ähnlicher Weise addirt Harnstoffsilber Jod unter Bildung eines wenig gefärbten Körpers, der allerdings äusserst unbeständig ist.

Einwirkung von Jod auf Quecksilberacetamid.

Das Quecksilberacetamid wurde von Markownikow[1]) als krystallisirter Körper erhalten. Wird derselbe in Aether suspendirt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod verrieben, dann mit Aether zum Entfernen des überschüssigen Jods gewaschen, so bleibt ein ziegelrothes Pulver zurück. Sein Stickstoffgehalt entspricht annähernd der Formel $(CH_3CONH)_2HgJ_2$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	5.15	5.30	4.91 pCt.

Wird dieses Rohproduct mit Alkohol gekocht, so löst es sich unter Zurücklassung geringer Mengen eines rothen Körpers (wohl HgJ_2) auf, und beim Erkalten scheidet sich ein Oel ab, das bald krystallinisch erstarrt.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8O_2N_2HgJ_2$
N	4.93	4.91 pCt.

Das Jodadditionsproduct löst sich in kaltem Wasser nur in Spuren auf, doch ist es in heissem Wasser ziemlich löslich. Alkohol löst den Körper in der Wärme leicht und scheidet ihn beim Erkalten wieder ab. In Benzol ist er unlöslich. Mit verdünnter Salzsäure übergossen wird dieser Körper schon in der Kälte unter Jodausscheidung zersetzt, während andere verdünnte Säuren ohne Einwirkung auf denselben sind. Beim Erhitzen schmilzt er unter Zersetzung und Bildung eines rothen Sublimats.

Einwirkung von Jod auf Quecksilberbenzamid.

Benzamid-Quecksilber wird, wie beim Acetamid-Quecksilber beschrieben, mit Jod behandelt. Auch hier resultirt ein röthliches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist und beim Erhitzen und Behandeln mit Salzsäure dasselbe Verhalten zeigt wie das Jodacetamid-Quecksilber. Dem Stickstoffgehalt nach hat das Salz die Form:

$(C_6H_5CONH)_2HgJ_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	4.20	4.03 pCt.

[1]) Jahresberichte 1863, 325.

Wird die rothgefärbte Verbindung mit wenig Alkohol zum Sieden erwärmt, so entfärbt sie sich plötzlich und löst sich dann auf. Die schwach gelbe Lösung wird rasch filtrirt, und scheidet beim Erkalten ein weisses Pulver in mikroskopischen, spitzen Nadeln ab. Dieselben zeigen einen auf die Form $C_6H_5CONHHgJ$ stimmenden Stickstoffgehalt.

	Gefunden I.	II.	Berechnet
N	3.16	3.22	3.13 pCt.

Die Bildung dieses Körpers müsste nach der Formel:

$$(C_7H_6ON)_2HgJ_2 = C_7H_6NOHgJ + C_7H_6NOJ$$

vor sich gehen. In der That wird, wenn man das alkoholische Filtrat im Vacuum verdunstet, den Rückstand mit Aether auszieht, ein jodhaltiger und quecksilberfreier Körper aufgenommen, welcher sich jedoch schon beim Verdunsten des Aethers unter Jodabscheidung theilweise zersetzt, und daher nicht im reinen Zustand gewonnen werden konnte. Das daneben entstandene Quecksilbersalz schmilzt bei 194° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. In Wasser ist es nicht löslich, beim Kochen tritt Zersetzung ein. Gegen kalte, verdünnte Säuren, mit Ausnahme von Salzsäure, ist es beständig, von Letzterer wird es sofort unter Jodabscheidung zersetzt.

Einwirkung von Jod auf Harnstoffsilber.

Das Harnstoffsilber, erhalten durch Fällen einer Lösung von Harnstoff und Silbernitrat in Wasser durch Natronlauge, hat nach den Untersuchungen von Mulder[1]) die Zusammensetzung $CON_2H_2Ag_2$. Wird diese Verbindung mit Jod trocken zusammengerieben, so tritt Verpuffung unter Bildung von Jodsilber ein. Wird dagegen die Einwirkung des Jods wie beim Acetamid-Quecksilber vorgenommen, so nimmt das Harnstoffsilber zwei Atome Jod auf und verwandelt sich in eine schwach grünliche Masse, welche ausserordentlich lichtempfindlich ist und sich sehr rasch tief dunkel färbt, ohne dass durch Aether Jod ausgezogen werden könnte.

	Gefunden	Ber. für $CON_2H_2Ag_2J$
J	48.17	48.11 pCt.
N	4.72	5.30 »

Bei schwachem Erwärmen verpufft die Substanz unter Bildung von Jodsilber. Dasselbe geschieht beim Erwärmen mit Alkohol, wobei unter heftigem Aufkochen Jodsilber sich abscheidet und Harnstoff regenerirt wird, dabei wird ein Theil des Alkohols zu Aldehyd oxydirt. Auch aus dem Harnstoffsilberjod wird durch verdünnte Salzsäure das Jod frei gemacht, welches durch Aether ausgezogen werden kann.

[1]) Diese Berichte VI, 1019.

240. H. Kiliani: Ueber die Zusammensetzung des Digitonins.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Das amorphe, im Wasser lösliche Digitalin des Handels enthält nach Schmiedeberg[1]) neben dem in pharmakologischer Beziehung wichtigsten Bestandtheil, dem Digitoxin, welches beim Erhitzen mit Säuren keinen Zucker liefert, zum Mindesten noch drei Glycoside, das Digitonin, Digitalin und Digitaleïn, von welchen das zuerst genannte in weitaus überwiegender Menge sich vorfindet und in Bezug auf Eigenschaften und Wirkung dem Saponin an die Seite zu stellen ist. Nachdem schon im Jahre 1855 Ludwig[2]) und später Delffs[3]), Walz[4]), sowie Kosman[5]) gefunden hatten, dass aus dem nach den üblichen Methoden bereiteten amorphen Gemenge, welches man schlechtweg als Digitalin zu bezeichnen pflegt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren ein alkalische Kupferlösung reducirender Körper abgespalten wird, machte Schmiedeberg die gleiche Beobachtung an seinem möglichst gereinigten Digitonin, constatirte aber ausserdem die gleichzeitige Bildung eines in Wasser unlöslichen krystallisirten Körpers, welchen er Digitogenin nannte; er beschreibt das Verhalten dieser Substanz zu Lösungsmitteln und einigen Reagentien, äussert sich jedoch nicht über deren Zusammensetzung; ebensowenig liegen bisher Angaben über die Natur der aus Digitalin gewinnbaren Zuckerarten vor. Gelegentlich einer umfassenden Untersuchung über die Bestandtheile der Digitalis purpurea, mit welcher ich zur Zeit beschäftigt bin, war ich nun auch bemüht, näheren Aufschluss über die Spaltungsproducte der in Frage stehenden Substanzen zu gewinnen, und über einen Theil der hierbei gemachten Erfahrungen möchte ich im Folgenden Bericht erstatten.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich ein käufliches, in Wasser nahezu vollständig lösliches Digitalin pur. pulv., für dessen Ueberlassung ich der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof zu bestem Dank verpflichtet bin. Nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Böhm in Leipzig zeigte das Präparat beim Frosch in einer Dosis von 2 mg die unterste Grenze der Wirkung, reagirte aber völlig erst nach Application von 8—10 mg, gehörte also zu den schwächer wirksamen Arzneimitteln dieser Art.

Zunächst versuchte ich die Spaltung der Glycoside vermittelst eines Emulsins zu bewerkstelligen, dessen Wirkungsfähigkeit ich

---

[1]) Arch. für exper. Pathol. 3, 16.
[2]) Arch. für Pharm. [2], 82, 138.
[3]) N. Jahrb. Pharm. 9, 25.
[4]) Ebend. S. 302.
[5]) Journ. de pharmac. [3], 38, 5.

durch einen Controlversuch mit Salicin erprobte. Während aber bei letzterem schon nach ganz kurzer Zeit eine Reaction auf alkalische Kupferlösung nachweisbar war, konnte beim Digitalin eine solche selbst nach stundenlanger Digestion nicht wahrgenommen werden.

Unter dem Einflusse von verdünnten Säuren bilden sich aus den Digitalisglycosiden je nach den gewählten Versuchsbedingungen verschiedenartige Spaltungsproducte. Handelt es sich nur um die Gewinnung von Digitogenin einerseits und den zuckerartigen Producten andererseits, wie in meinem speciellen Falle, so verfährt man am besten in folgender Weise:

Man löst 1 Theil käufliches amorphes Digitalin in einem Kolben in 10 Theilen Wasser, fügt zu der schwach trüben Flüssigkeit 1 Theil concentrirte Salzsäure (1.19) und erhitzt 6 Stunden im kochenden Wasserbade. Es setzt sich nach und nach eine sehr reichliche Menge eines anfangs flockigen, später zu compacten Klumpen sich vereinigenden hellgrauen Niederschlages ab. Schliesslich trennt man diese in Wasser nahezu vollständig unlösliche Masse von der Lösung durch Filtration und Waschen mit kaltem Wasser.

I. Lösliche Spaltungsproducte.

Da ich so viel als möglich alle Spaltungsproducte und zwar thunlichst quantitativ gewinnen wollte, habe ich mich auch für den Nachweis der Zuckerarten nicht auf Ausführung einiger Reactionen beschränkt, sondern den folgenden Weg eingeschlagen:

Die bei der Verarbeitung von 900 g Digitalin erhaltene wässrige Lösung wurde durch Silberoxyd von ihrem Salzsäuregehalt befreit und zum dünnen Syrup verdampft. Dieser begann beim Stehen über Schwefelsäure bald zu krystallisiren und erstarrte im Verlaufe von einigen Wochen vollständig zu einer gelblichen harten Masse, deren Gewicht 550 g betrug. Durch halbstündiges Kochen derselben mit der gleichen Gewichtsmenge Methylalkohol am Rückflusskühler, Absaugen, Auswaschen und Trockenpressen des ungelöst gebliebenen Antheils wurden 140 g eines noch hellgelb gefärbten Zuckers gewonnen, welcher ein Osazon vom Schmelzpunkt 192° und bei der Oxydation mit Salpetersäure 65 pCt. Schleimsäure lieferte, also lediglich aus Galactose bestand[1]). Die sehr dickflüssige, rothgefärbte, methylalkoholische Lösung wurde noch mit Methylalkohol verdünnt und über Schwefelsäure gestellt. Innerhalb 8 Tagen bildete sich eine relativ schwache Krystallisation (38 g); ein Oxydationsversuch ergab hier nur mehr 21 pCt. Schleimsäure, folglich waren in jenen 38 g noch ca. 8 g Galactose; die Hauptmenge war Dextrose, denn das Filtrat der Schleimsäure enthielt massenhaft Zuckersäure, deren saures Kalisalz sogar

[1]) Diese Berichte XV, 37.

krystallographisch identificirt werden konnte. Die Mutterlauge jener Krystallisation erstarrte nun sehr langsam bei mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator und als ich zum Schlusse die noch halbweiche Masse mit kaltem Methylalkohol schüttelte, blieben 60 g ungelöst, welche sich durch die Ueberführbarkeit in ein Osazon vom Schmelzpunkt 205° einerseits und in gewöhnliche Zuckersäure andererseits ohne nachweisbares Auftreten von Schleimsäure als reine Dextrose erwiesen. In der gleichzeitig gewonnenen methylalkoholischen Lösung war zwar auch wieder Krystallbildung zu beobachten, aber es gelang mir jetzt nicht mehr, die ausgeschiedenen festen Theilchen in glatter Weise abzusondern. Ich erwärmte deshalb, bis ein homogener Syrup entstanden war, und versetzte diesen tropfenweise mit absolutem Alkohol, bis eine Trennung in zwei Schichten eintrat. Der am Boden ausgeschiedene dicke Syrup sowohl als die überstehende Lösung wurden dann durch Erhitzen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und kleine Proben beider Rückstände der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen; sie lieferten reichliche Mengen von Zuckersäure. Schliesslich behandelte ich beide Fractionen auch noch mit Phenylhydrazin, konnte aber trotz sorgfältigster Untersuchung aller Ausscheidungen kein Osazon auffinden, welches einen anderen Schmelzpunkt als 205° gezeigt hätte.

Durch diese Versuche ist also zum ersten Male der bestimmte Beweis geliefert, dass bei der Spaltung des käuflichen amorphen Digitalins Galactose und Dextrose entstehen. Nachdem aber neben 16.5 pCt. Galactose (bezogen auf das verwendete Digitalin) 10 pCt. Dextrose wirklich isolirt und von letzterer in den Mutterlaugen noch soviel nachgewiesen werden konnte, dass deren Menge sicher mindestens 6 pCt. entspricht, dürfte weiter der Schluss gerechtfertigt erscheinen, dass beide Zuckerarten in gleich grosser Menge unter den Spaltungsproducten sich vorfinden.

Ausserdem enthält die ursprüngliche salzsaure Lösung in relativ geringer Quantität eine durch Aether extrahirbare, in Wasser sehr schwer lösliche Säure und verhältnissmässig viel schmierige, noch nicht genügend untersuchte Substanzen.

II. In Wasser unlösliche Spaltungsproducte.

Nach dem Auswaschen und Trockenpressen beträgt dieser Antheil der Zersetzungsproducte regelmässig ca. 50 pCt. vom Gewichte des Digitalins. Die im trockenen Zustande hell ziegelfarbene Masse löst sich ziemlich leicht in Chloroform sowie in kochendem Alkohol und beim Erkalten der letzteren Lösung ist die Abscheidung von Krystallnadeln zu beobachten; dieselben sind aber grösstentheils haarfein und ein directes Umkrystallisiren grösserer Quantitäten auf diesem Wege erweist sich als undurchführbar wegen der grossen Schwierigkeiten,

denen man beim Absaugen und Auswaschen eines derartig fein vertheilten Materials begegnet. Diesem Uebelstande lässt sich aber leicht abhelfen durch folgenden Kunstgriff. Man löst die ganze Masse in Chloroform und destillirt letzteres wieder vollständig ab; dadurch erhält man grobkrystallinische, dunkelgefärbte, dicke Krusten, welche beim Erhitzen mit wenig 93 procentigem Alkohol am Rückflusskühler an jenen hauptsächlich die schmierigen Beimengungen abgeben, in Folge dessen nur mehr sehr wenig gefärbt erscheinen, auf dem Saugtrichter durch Waschen mit Alkohol nahezu weiss erhalten und dann ohne Schwierigkeit aus der 30—40 fachen Gewichtsmenge kochenden 93 procentigen Alkohols umkrystallisirt werden können. Dieses Umkrystallisiren muss mindestens dreimal, zum Schluss unter Benutzung von Thierkohle durchgeführt werden, weil dem Präparate äusserst energisch ein harzartiger Körper anhaftet, welcher unter dem Einflusse von Luft, Licht und Feuchtigkeit leicht gelb wird und dessen Gegenwart man sehr einfach daran erkennen kann, dass bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösungen am obersten Rande der sonst rein weissen Krystallmasse ein gelber amorpher Ring zum Vorschein kommt.

Vor Allem musste mich nun die Beantwortung der Frage beschäftigen, ob alle auf diesem Wege gewonnenen Krystalle einheitlicher Natur sind oder nicht. Die einfachsten, für diesen Zweck sonst anwendbaren Hülfsmittel, Beobachtung der Krystallform oder Ermittelung des Schmelzpunktes versagten in dem gegebenen Falle. Denn man kann durchweg nur isolirte oder zu Warzen vereinigte Nadeln, im günstigsten Falle vereinzelte ausserordentlich dünne Prismen beobachten und selbst das reinste Material besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweicht ganz allmählich gegen 250°. Ich habe deshalb durch zweckentsprechende Trennung bezw. Vereinigung der einzelnen Krystallisationen sowie ihrer Mutterlaugen das Ganze in vier Fractionen getheilt, von welchen die erste und die vierte am meisten in ihren Eigenschaften hätten differiren müssen, falls ein Gemenge vorgelegen hätte. Es zeigte sich aber vollkommene Uebereinstimmung aller Fractionen in Bezug auf Löslichkeit, elementare Zusammensetzung, Verhalten bei höherer Temperatur, Acetylirung und Oxydation, so dass man behaupten darf, alle nach obigem Verfahren gewonnenen krystallisirbaren Antheile der unlöslichen Spaltungsproducte sind identisch, und zwar bestehen sie unzweifelhaft aus dem Digitogenin Schmiedeberg's.

Zum Zwecke der Analyse wurden die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle mehrere Stunden auf 110° erhitzt; man erhält dabei kein constantes Gewicht, wahrscheinlich deshalb, weil sich die (in grösserer Menge nicht unzersetzt sublimirbare) Substanz spurenweise verflüchtigt. Die Verbrennung muss im Sauerstoffstrome und unter

inniger Mischung mit Kupferoxyd ausgeführt werden; geschieht dies nicht, so erhält man leicht einige Procente Kohlenstoff zu wenig.

I. 0.1544 g gaben 0.4033 g Kohlensäure und 0.1386 g Wasser.

II. 0.1638 g gaben 0.4291 g Kohlensäure und 0.1459 g Wasser.

III. 0.1415 g gaben 0.3691 g Kohlensäure und 0.1287 g Wasser.

	Ber. für $(C_5H_8O)_x$	Gefunden I.	II.	III.
C	71.43	71.23	71.42	71.13 pCt.
H	9.52	9.97	9.89	10.10 »

Die Zusammensetzung verschiedener gut krystallisirter Derivate des Digitogenins, welche ich bereits dargestellt habe und über welche später erichtet werden soll, deutet darauf hin, dass demselben die Forme $C_{15}H_{24}O_3$ zukommt, während Rochleder[1]) dem jedenfalls verwandten Sapogenin die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ zuschreibt.

Die Angaben Schmiedeberg's über das Verhalten des Digitogenins zu Lösungsmitteln kann ich durch folgende Details ergänzen. Ein Theil Digitogenin löst sich in etwa 35 Theilen kochenden, dagegen erst in mehr als 100 Theilen kalten 93 procentigen Alkohols; von Chloroform bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur ca. 30 Theile, bei Siedhitze ca. 20 Theile zur völligen Lösung. Eine heissgesättigte Chloroformlösung scheidet beim Erkalten nur sehr wenig Krystalle aus, sie erstarrt aber sofort zu einem dicken Brei, wenn man sie mit soviel Aether vermischt, dass auf je 35 Gewichtstheile Chloroform 4 Cubikcentimeter Aether treffen. Bei Anwendung einer grösseren Menge von Aether bleibt die Lösung klar. Die in eben beschriebener Weise oder auch durch freiwillige Verdunstung der Chloroformlösung entstehenden Krystalle scheinen aus einer Molecularverbindung von Chloroform und Digitogenin zu bestehen; denn sie besitzen selbst nach dem Trocknen im Vacuum noch sehr starken Chlorgehalt und verlieren diesen auch bei 110° nur allmählich, sehr schwer, aber vollständig. Für die Analyse bestimmte Präparate dürfen also nicht aus Chloroformlösung gewonnen werden. Das Digitogenin löst sich ferner in etwas mehr als 30 Theilen kalten Eisessigs, bedeutend leichter beim Erwärmen, gar nicht dagegen in Wasser sowie in wässriger Kalilauge.

Alkoholische Kalilauge veranlasst die Bildung einer in Alkohol schwer löslichen, stark alkalisch reagirenden und in Nadeln krystallisirenden Kaliumverbindung.

Beim Erhitzen mit concentrirtem wässerigen Barythydrat auf 140° im Rohre entsteht kein gegen Kohlensäure beständiges Baryumsalz; ebenso wenig reagirt Phenylhydrazin, während Mineralsäuren, ins-

[1]) Journ. für prakt. Chem. **102**, 98.

besondere alkoholische Salzsäure und concentrirte Jodwasserstoffsäure, ferner Oxydationsmittel namentlich bei höherer Temperatur energisch auf die Substanz einwirken.

Aus 100 Theilen Digitalin erhielt ich bei wiederholten Darstellungen regelmässig 17 Theile ganz reines Digitogenin, also ungefähr ebenso viel als von jeder der beiden Zuckerarten. Dieser Befund bestätigt zunächst die Angabe Schmiedeberg's, wonach das käufliche, amorphe Digitalin in der Hauptsache aus Digitonin besteht, er gestattet aber andererseits auch eine Vermuthung über die Zusammensetzung dieses Glycosids. Nach verschiedenen Beobachtungen, welche ich gemacht habe, ist das Digitogenin bei höherer Temperatur, namentlich im Momente seiner Abspaltung aus dem Glycosid weit empfindlicher gegen Säuren als Dextrose und Galactose, es verharzt äusserst leicht. Man wird also nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass die praktische Ausbeute gerade bei dem Digitogenin mehr hinter der theoretischen zurückbleibt als bei den Kohlehydraten.

Lässt man nun für ersteres die, wie oben erwähnt, sehr wahrscheinliche Formel $C_{15}H_{24}O_3$ gelten, so ergäbe sich unter Berücksichtigung der Abspaltung gleicher Moleküle Dextrose und Galactose für das Digitonin die Formel $C_{27}H_{44}O_{13}$ und für dessen Spaltung die Gleichung:

$$C_{27}H_{44}O_{13} + 2H_2O = C_{15}H_{24}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6,$$

wonach das gegenseitige Gewichtsverhältniss der Spaltungsproducte 1.4 : 1 : 1 sein sollte, während thatsächlich 1 : 1 : 1 gefunden wurde. Mit dieser Digitoninformel harmoniren allerdings die bezüglichen Analysen Schmiedeberg's nicht gut, wogegen eine Analyse meines Ausgangsmaterials nahezu entsprechende Werthe lieferte:

	Berechnet für $C_{27}H_{44}O_{13}$	Gefunden	
		Kiliani	Schmiedeberg
C	56.2	55.6	53.2
H	7.6	7.7	7.6

Eine endgültige Entscheidung über diese Frage lässt sich natürlich erst treffen, wenn es gelungen ist, das Glycosid selbst in unzweifelhaft reinem, krystallisirtem Zustande darzustellen.

241. Eugen Bamberger und M. Kitschelt: Ueber das Verhalten von Naphtalin und Anthracen bei der Reduction.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.)

(Eingegangen am 28. Mai.)

Reducirt man Naphtalin bei der Siedetemperatur des Aethylalkohols mittels Natrium, so nimmt es zwei Wasserstoffatome[1]) auf.

Aus Gründen, welche am Schlusse dieser Mittheilung erörtert werden, interessirte es uns zu erfahren, ob es bei höherer Temperatur das gleiche Verhalten zeigen würde.

Wir trugen daher in eine kochende Lösung von 20 g Naphtalin in 300 g Amylalkohol 20 g Natrium portionenweise ein, schüttelten die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser durch, trockneten die amylalkoholische Schicht mit geglühtem Kaliumcarbonat, entfernten das Lösungsmittel durch Destillation mit Glinsky'scher Colonne und fractionirten den Rückstand. Derselbe ging vollständig zwischen 193 und 215° über und zwar in vier Fractionen:

I	zwischen	193	und	203°
II	»	203	»	207°
III	»	207	»	209°
IV	»	209	»	215°

Die zweite enthielt fast die Gesammtmenge des Reactionsproducts. Durch abermalige Rectification konnte sie leicht in die Grenzen 204.5—205° eingeschlossen werden. Dasselbe war bei den übrigen möglich, so dass man nach dreimaliger Destillation, welche jedesmal über Natrium ausgeführt wurde, ein scharf bei 204.5—205° siedendes Oel hatte, neben welchem nur wenige Tropfen eines in nächster Nähe siedenden Vor- und Nachlaufs aufgefangen wurden.

Das Product der Reduction erwies sich als Tetrahydronaphtalin.

0.3923 g lieferten 1.3089 g Kohlensäure und 0.3075 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{12}$	Gefunden
C	90.91	90.99 pCt.
H	9.09	8.71 »

Tetrahydronaphtalin ist ein wasserhelles, farbloses, ziemlich leicht bewegliches Oel, welches bei 204.5—205° (716 mm F. i. D.) siedet und auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 17° 0.978. Gegen Sauerstoff ist es äusserst empfindlich, so dass es bei mangelhaftem Luftabschluss schon nach wenigen Stunden tief gelb gefärbt ist. Es besitzt penetranten, naphtalinähnlichen Geruch.

---

[1]) Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3075.

Brom wird von der Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs bereits in der Kälte momentan entfärbt unter Entwicklung von Bromwasserstoff; ebenso Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

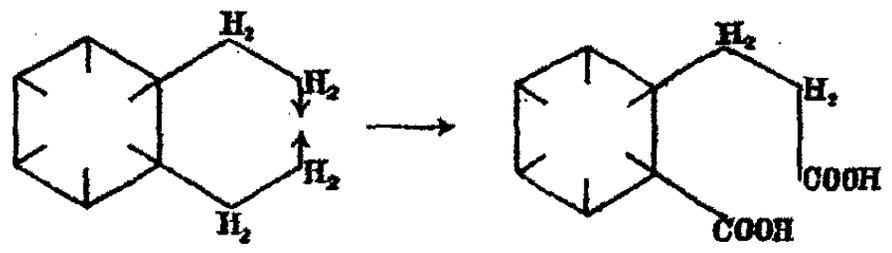
Um den Ort der additionell eingetretenen vier Wasserstoffatome kennen zu lernen, benutzten wir die zuletzt erwähnte Eigenschaft: wir suspendirten die Substanz in schwefelsäurehaltigem Wasser und gaben tropfenweis eine dreiprocentige Chamäleonlösung dazu, dafür sorgend, dass die Temperatur zwischen 10 und 15° blieb. Wenn man unzureichende Mengen des Oxydationsmittels verwendet, so dass zum Schluss noch beträchtliche Mengen unangegriffenen Kohlenwasserstoffs vorgefunden werden, so vollzieht sich der Process sehr rasch und mit bemerkenswerther Präcision. Man schüttelte den Kolbeninhalt wiederholt mit Aether durch, entzog dem Aetherextract die gebildeten Säuren mit verdünnter Natronlauge, setzte Salzsäure hinzu und schüttelte abermals mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben hübsche, schwach rothbraun gefärbte Nadeln, welche durch einmalige Krystallisation aus kochendem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle die Form glasglänzender, langer, farbloser Prismen vom constanten Schmelzpunkt 165.5° (Quecksilber ganz im Bade) annahmen und alle Eigenschaften der Orthohydrozimmtcarbonsäure zeigten.

0.1645 g lieferten 0.3715 g Kohlensäure und 0.0763 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4<^{CH_2.CH_2.COOH}_{COOH}$	Gefunden
C	61.85	61.60 pCt.
H	5.15	5.15 »

Das Silbersalz schied sich als schwerer, aus heissen Lösungen in mikroskopischen Nadeln krystallisirender, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus.

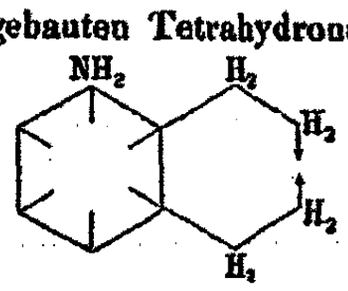
Durch den Verlauf dieser Oxydation



ist die sichere Bürgschaft für die Richtigkeit der asymmetrischen Formel des Naphtalintetrahydrürs gegeben. — Unter den angegebenen Bedingungen arbeitend haben wir neben Orthocarbonhydrozimmtsäure keine andere Säure beobachten können. Das ist besonders hervorzuheben, da sonst bei Oxydation alicyclisch hydrirter Naphtalinabkömmlinge stets auch gleichzeitig Phtalsäure erhalten worden ist — aus alicyclischem β-Tetrahydronaphtol letztere sogar in überwiegender Menge.

Da Tetrahydronaphtalin ein äusserst leicht zugänglicher Körper ist, dürfte die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung die empfehlenswertheste Methode zur Darstellung von Orthohydrozimmtcarbonsäure sein.

Ein mit dem beschriebenen in jeder Hinsicht identisches Naphtalintetrahydrür ist kürzlich von Bamberger und Bordt[1]) erhalten worden, indem sie die Amidogruppe des aromatischen Tetrahydro-α naphtylamins successive durch die Diazo-, die Hydrazingruppe und durch Wasserstoff ersetzten. In dieser Bildungsweise, welche von dem zu Adipinsäure abgebauten Tetrahydronaphtylamin



ihren Ausgangspunkt nimmt, liegt eine erwünschte Bestätigung des oben gegebenen Constitutionsbeweises.

Zweifelhaft dagegen waren wir, ob unser Reductionsproduct identisch ist mit demjenigen Tetrahydrür, welches Graebe durch Behandlung von Naphtalin mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten hat. Zwar stimmen Graebe's Angaben bezüglich des Siedepunkts, des specifischen Gewichts, der Luftempfindlichkeit mit unseren Beobachtungen überein; indessen erhielt er, mit angesäuerter Chamäleonlösung oxydirend, aus seinem Kohlenwasserstoff nicht Orthohydrozimmtcarbonsäure, sondern Phtalsäure. Um diese Zweifel zu lösen, sulfurirten wir unser Tetrahydrür.

Tetrahydronaphtalinsulfonsäure.

Wie das Graebe'sche nimmt auch das unsrige die Sulfonsäuregruppe äusserst leicht auf — schon durch dreistündiges Digeriren mit dem dreifachen Gewicht englischer Schwefelsäure bei 40—50°. Durch Kochen mit Baryumcarbonat erhielt man ein Baryumsalz, dessen Eigenschaften von denjenigen des Graebe'schen erhebliche Abweichungen zeigten. Es krystallisirte aus Wasser in kurzen, weissen Nädelchen, welche bei langsamer Abkühlung der Lösung in charakteristischer Weise zu blumenkohlartigen, den Boden des Gefässes wie eine Moosvegetation bedeckenden Gruppen zusammengewachsen waren. In heissem Wasser löste es sich sehr leicht, erheblich weniger in kaltem. Auch von Alkohol wurde es — obwohl ausserordentlich viel schwieriger als von Wasser — bei Siedetemperatur aufgenommen und in kleinen Nädelchen wieder abgesetzt.

Es erwies sich frei von Krystallwasser, denn es verlor über Schwefelsäure nur 0.4 pCt. und bei darauffolgendem sechsstündigem

[1]) Diese Berichte XXII, 631.

Erbitzen auf 125° noch 0.3 pCt. seines Gewichts, nachdem es zwölf Stunden in feingepulvertem Zustand an der Luft gelegen hatte.

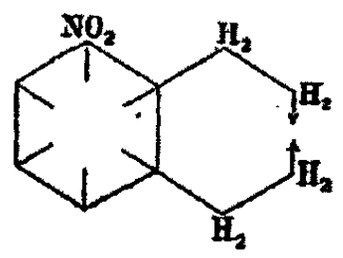
0.3283 g der getrockneten Substanz ergaben 0.1340 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba$		Gefunden
Ba	24.51	23.99 pCt. [1])

Da nun Graebe's Salz anderthalb Moleküle Krystallwasser enthält und in Tafeln krystallisirt, in Formen also, welche wir weder durch Abkühlung warmer Lösungen noch durch Verdunstenlassen erhalten konnten, da Graebe ferner Phtalsäure, wir dagegen Orthocarbonhydrozimmtsäure durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs unter anscheinend gleichen Bedingungen erhalten haben, so müssen wir die Identität der beiden Naphtalintetrahydrüre bezweifeln, obwohl dieselbe von vornherein sehr wahrscheinlich war.

Ein mit unserem Naphtalintetrahydrür höchst wahrscheinlich identisches Product hat der Eine von uns kürzlich in Gemeinschaft mit Lengfeld erhalten. Da diese Beobachtung für die Beurtheilung der bei der Sandmeyer'schen Reaction stattfindenden Vorgänge vielleicht von Interesse ist, so sei darüber folgendes mitgetheilt:

Wir stellten uns die Aufgabe, das Amid des ar. α-Tetrahydronaphtylamins durch Behandlung seines Diazosalzes mit Natriumnitrit und Kupferoxydul durch die Nitrogruppe zu ersetzen und nachzuweisen, dass ar. α-Nitrotetrahydronaphtalin — der Formel



gemäss — die Functionen des Nitrobenzols, nicht des α-Nitronaphtalins besitzt. Es hätte beispielsweise durch Einwirkung alkoholischen Kalis in ein hydrirtes Azonaphtalin übergehen müssen.

Dieses Ziel, die Umwandlung der Base in den Nitrokörper haben wir nicht erreicht. Der für die Ueberführung des Anilins in Nitrobenzol von Sandmeyer gegebenen Vorschrift folgend, erhielten wir neben nitrirten Naphtolen resp. Hydronaphtolen, welche nicht zu isoliren versucht wurden, einen penetrant naphtalinähnlich riechenden,

---

[1]) Zwei weitere Baryumbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0.4018 g lieferten 0.1643 g Baryumsulfat.

II. 0.3920 g lieferten 0.1603 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba$		Gefunden I.	II.
Ba	24.51	24.04	24.03 pCt.

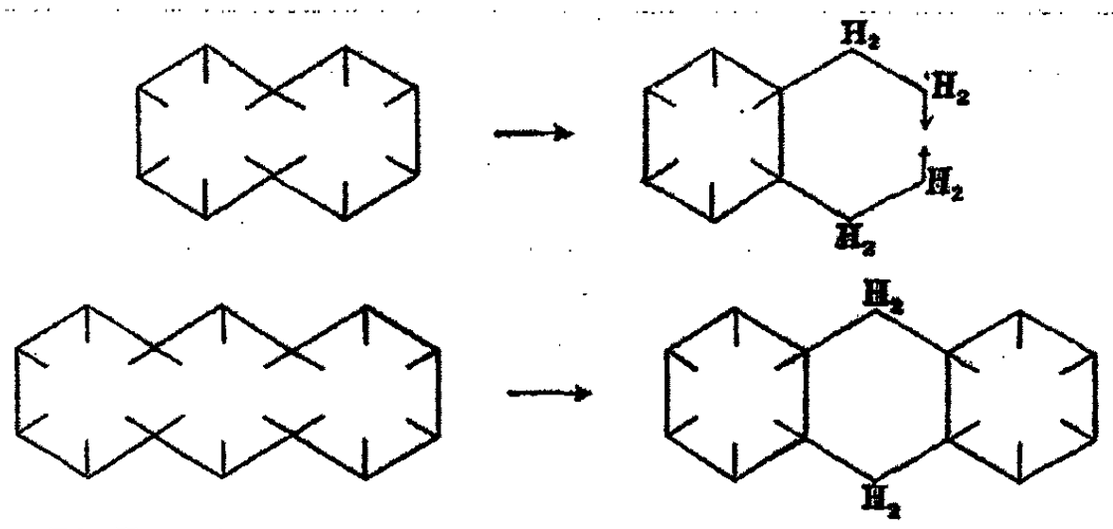
Die gleichen Zahlen fand Graebe, nämlich:

Ba	24.06	24.01	23.85 pCt.

luftempfindlichen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 205° — offenbar Tetrahydronaphtalin; diese Nebenreactionen, welche auch schon von Sandmeyer beobachtet wurden, hatten in unserem Falle die Bildung des zu erwartenden Nitrokörpers derart überwuchert, dass derselbe überhaupt nicht zu fassen war.

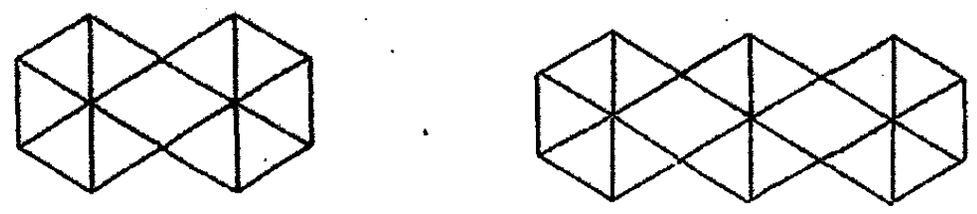
Die Thatsache, dass Naphtalin bei der Behandlung mit Natrium und siedendem Amylalkohol vier Wasserstoffatome aufnimmt, ist bemerkenswerth mit Rücksicht auf die vor längerer Zeit gemachte Beobachtung [1]), dass Anthracen unter gleichen Bedingungen nur zweien den Eintritt gestattet, und dass diese zwei das mittlere Kohlenstoffsystem aufsuchen [2]).

Dies verschiedene Verhalten beider Kohlenwasserstoffe gegen Reductionsmittel — unerklärt durch die üblichen Formeln — befindet sich in Uebereinstimmung mit den hexacentrischen Symbolen [3]):



Die Formeln bedürfen keiner Erläuterung, nachdem die Bedeutung derselben erst kürzlich [4]) auseinandergesetzt worden ist.

An dieser Stelle mag aber wiederholt werden, dass das verschiedene Verhalten des Anthracens und Naphtalins bei der Reduction mit den hexacentrischen Formeln besser harmonirt als mit denjenigen, welche Herr Willgerodt aufgestellt hat:



[1]) Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3076.

[2]) Bamberger und Lodter, diese Berichte XXI, 839.

[3]) Der einzige einkernige Benzolabkömmling, welcher sich (von Säuren abgesehen) der Wasserstoffaufnahme leicht zugänglich zeigte, war Diphenyl (Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3077); worauf diese Erscheinung zurückzuführen ist, müssen weitere Untersuchungen feststellen.

[4]) Diese Berichte XXIII, 1136.

242. C. Liebermann und F. Haber: Ueber Bidioxymethylenindigo.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die schöne, von v. Baeyer und Drewsen[1]) angegebene Synthese des Indigos mittelst *o*-Nitrobenzaldehyds und Acetons gab vor einigen Jahren[2]) dem Einen von uns Anlass, die o-Stellung der Nitrogruppe zur aldehydischen in der Nitroopiansäure durch das Eintreten einer analogen Indigoreaction beim Zusammenbringen dieser Säure mit Aceton und Alkali zu beweisen. Dabei entstand eine Tetraoxymethylindigodicarbonsäure. Neuerdings haben wir einen weiteren Fall zu dieser Reaction beim Piperonal gefunden.

Das Piperonal lässt sich nach Fittig und Remsen[3]) leicht in ein Mononitropiperonal überführen, das wir besonders schön durch Fällen seiner Lösung in Chloroform mittelst Ligroïn erhielten[4]). Da dasselbe gegenüber der Aldehydgruppe (1) bereits die Stellen 3 und 4 durch die Dioxymethylengruppe besetzt hat, so erschien es sehr wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe an eine der beiden freien *o*-Stellen getreten sein möchte. In der That braucht man das Nitropiperonal nur in Aceton zu lösen und eine 2—3procentige Natronlauge in schwachem Ueberschuss, am besten auf einmal, zuzusetzen, um sofort violettrothe Flocken in grosser Menge sich abscheiden zu sehen, die nach dem Abfiltriren und Trocknen tiefblau erscheinen. Die Ausbeute beträgt 60—70 pCt. der theoretischen.

Bidioxymethylenindigo, $(CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO}_{NH}>C=)_2$,

ist eine tiefblaue, in allen Lösungsmitteln noch weit schwerer als Indigo lösliche Verbindung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Indigo mit etwas in's Bläuliche ziehender Fuchsinfarbe. Die Lösung zeigt zwei scharfe Absorptionsstreifen, einen stärkeren von D bis C$a\beta$, den schwächeren von E bis b reichend. Auf Zusatz von Wasser fällt die Verbindung aus der schwefelsauren Lösung unverän-

---

[1]) Diese Berichte XV, 2860.

[2]) Diese Berichte XIX, 352.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 159, 134.

[4]) Schon Fittig und Remsen geben an, dass diese farblose Verbindung sich am Lichte gelb färbt. In der That gehört sie zu den lichtempfindlicheren organischen Substanzen. Ein bei Lichtabschluss mit der Substanz getränktes Blatt Papier liefert schon nach fünf Minuten langer Belichtung unter einem Negativ einen deutlichen Abdruck. Die Farbenumwandlung vollzieht sich übrigens ohne Gewichtsveränderung.

dert aus. Beim Erhitzen für sich giebt sie vorübergehend violettrothe Dämpfe.

Bei der Analyse ergab sie:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{10}N_2O_6$
C	61.82	61.71 pCt.
H	3.32	2.86 »
N	7.86	8.00 »

Die Küpenbildung des Bidioxymethylenindigos geht seiner Unlöslichkeit wegen etwas schwer von Statten.

Derselbe Farbstoff bildet sich auch, wenn man statt des Acetons Brenztraubensäure auf Nitropiperonal einwirken lässt. An Stelle der Natronlauge kann man auch Barytwasser anwenden.

Die Untersuchung des Nitro- und Amidopiperonals wird der Eine von uns weiter fortsetzen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

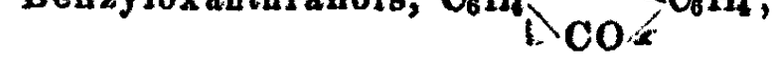
---

243. Carl Bach: Ueber Benzyloxanthranol.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im Anschluss an die Untersuchungen des Hrn. Prof. Liebermann über Oxanthranole[1]) habe ich auf dessen Veranlassung die seiner Zeit von Levi[2]) begonnene, aber nicht beendete Untersuchung über Benzyloxanthranol von Neuem aufgenommen.

Bezüglich der Darstellung des

Benzyloxanthranols, 

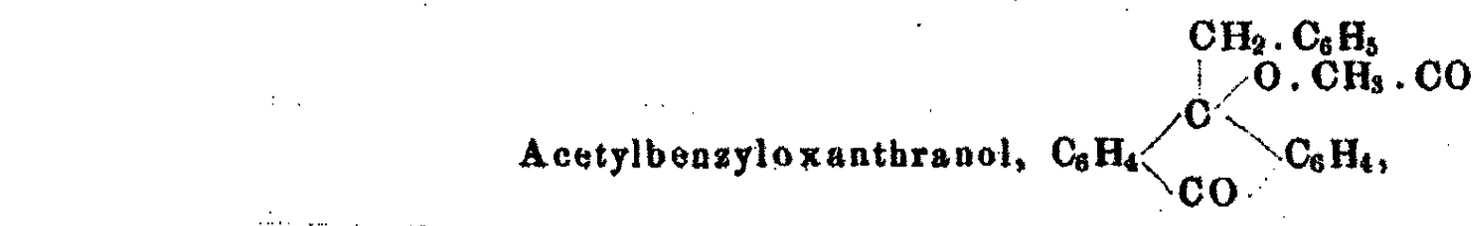
ist zu bemerken, dass man eine besonders gute Ausbeute erzielt, wenn das zur Verwendung kommende Anthrachinon geeignet vorbereitet wird. Zu diesem Zweck wird dasselbe mit Zinkstaub und Natronlauge, für grössere Mengen zweckmässig im Kupferkessel, in bekannter Weise[3])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 1—121.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2152.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 212, 65.

reducirt, durch Schütteln der filtrirten alkalischen Lösung mit Luft als flockiger Niederschlag gefällt, filtrirt und ausgewaschen und noch feucht verwendet. Da die bei der Alkylirung des Oxanthranols zur Verwendung kommenden grossen (3—5 Liter-) Glaskolben leicht springen, so kann man die Reduction zweckmässig in Kupfer- oder Blechgefässen, die mit dicht schliessendem Deckel und Tubus für den aufzusetzenden Kühler versehen sind, vornehmen.

Um die Hydroxylgruppe im Benzyloxanthranol nachzuweisen, wurde das

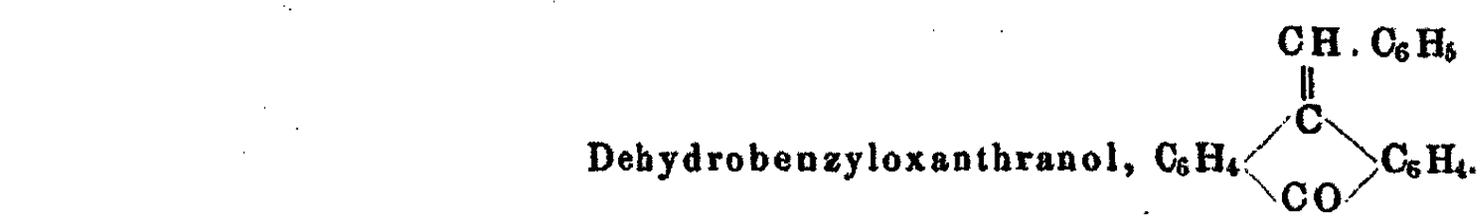


Acetylbenzyloxanthranol, $C_6H_4 \begin{cases} C(CH_2.C_6H_5)(O.CH_3.CO) \\ CO \end{cases} C_6H_4$,

darzustellen versucht. Man erhält dasselbe, indem man 1 Theil Benzyloxanthranol, 1.5—2 Theile essigsaures Natron und 4.5 Theile Essigsäureanhydrid circa 20 Minuten im Rundkolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit kaltem Wasser übergossen zur Entfernung des überschüssigen essigsauren Natrons. Die ungelöste, zähe Masse wird in warmem, nicht kochendem Alkohol gelöst und durch Zusatz einiger Tropfen Wasser gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol trennt man von etwa unverändertem Benzyloxanthranol. Man erhält so die Verbindung in hübschen, gelblichen Nadeln, Schmp. 281°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}O_3$
C	80.56	80.70 pCt.
H	5.32	5.26 »

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Acetylbenzyloxanthranol mit gelber Farbe. Beim längeren Kochen mit Alkohol spaltet sich die Acetylgruppe ab und es bildet sich Benzyloxanthranol zurück.

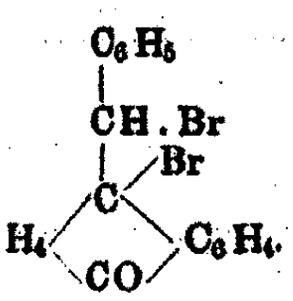


Dehydrobenzyloxanthranol, $C_6H_4 \begin{cases} C(CH.C_6H_5) \\ CO \end{cases} C_6H_4$.

Diese Verbindung hat bereits Levi durch Lösen des Benzyloxanthranols in concentrirter Schwefelsäure bei 70° erhalten. Ich habe festgestellt, dass auch bei 100° oder wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure kein weiteres Condensationsproduct gebildet wird. Die Substanz sublimirt unzersetzt in langen, gelben Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{14}O$
C	89.21	89.36 pCt.
H	5.26	4.96 »

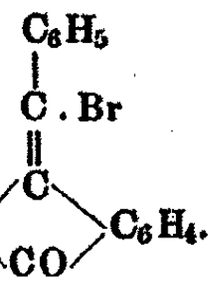
Um die angenommene Constitution des Dehydrobenzyloxanthranols, d. h. die Annahme einer doppelten Bindung zu beweisen, wurde das Verhalten der Verbindung gegen Brom untersucht. Man erhält dabei



Dehydrobenzyloxanthranolbromid, C_6H_4 C_6H_4.

Wenn man in Schwefelkohlenstoff gelöstes Dehydrobenzyloxanthranol mit der berechneten Menge Brom mehrere Stunden stehen lässt, so entfärbt sich die Lösung, ohne dass Bromwasserstoff gebildet wird. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes bleibt eine harzige Masse zurück, die bei längerem Stehen unter kaltem Alkohol krystallinisch erstarrt. Die auf Porzellan gestrichene Masse löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether, Eisessig und schwer in kaltem Alkohol. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man sie in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 148°. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit gelbrother Farbe löslich.

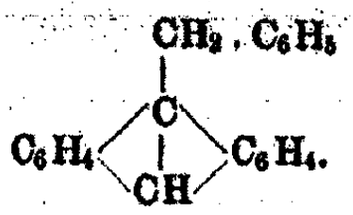
	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{14}OBr_2$
	I.	II.	
Br	36.10	36.05	36.19 pCt.



Monobromdehydrobenzyloxanthranol, C_6H_4 C_6H_4.

Wird die vorige Verbindung längere Zeit mit Alkohol, der mit Wasser versetzt ist, gekocht, so erhält man einen Körper, der sich vom Dibromproduct dadurch unterscheidet, dass er sich in Alkohol sehr leicht, und in concentrirter Schwefelsäure mit der intensiv violettrothen Farbe des Benzyloxanthranols löst. Bei öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe Krystalle, die unzersetzt in gelben Nadeln sublimiren, Schmp. 254°.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{13}OBr$
C	69.47	69.82 pCt.
H	3.51	3.60 »
Br	21.87	22.16 »

γ-Benzylanthracen, 

1 Theil Benzyloxanthranol, 0.5—1 Theil rother Phosphor, 7 Theile farblose Jodwasserstoffsäure werden circa 5/4 Stunden im Kölbchen mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird die gebildete feste Masse mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit kochendem Alkohol ausgezogen. Im Filtrat scheiden sich beim Erkalten, schneller durch Zusatz einiger Tropfen Wasser die Nadeln des Benzylanthracens aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in schönen, farblosen, langen Nadeln, Schmp. 119°. Die Reduction geht fast quantitativ vor sich. Die Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol zeigen bläuliche Fluorescenz.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{21}H_{16}$
C	94.03	94.01	94.03 pCt.
H	6.77	5.89	5.97 »

In concentrirter Schwefelsäure ist die Verbindung mit grüner Farbe und rother Fluorescenz löslich.

Durch Reduction des Dehydrobenzyloxanthranols mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Kölbchen am aufsteigenden Kühler erhält man dieselbe Verbindung.

Monobrombenzylanthracen, $C_{21}H_{15}Br$,

wird durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Benzylanthracen, wobei sich reichlich Bromwasserstoffsäure entwickelt, erhalten. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes bleiben schöne, prismatische Krystalle zurück, die sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol lösen, in letzterem mit bläulicher Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure sind sie mit grüner Farbe löslich. Aus Benzol krystallisirt der Körper in schönen, gelblichen Prismen. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen bei 113—114°.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{21}H_{15}Br$
Br	23.41	22.97	23.05 pCt.

Benzylanthracenmonosulfosäure, $C_{21}H_{15}SO_3H$.

Benzylanthracen wird bei Wasserbadtemperatur in concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange erwärmt, bis sich beim Vermischen mit Wasser nichts mehr ausscheidet. Das Baryumsalz der Säure,

dessen Lösung blauviolett fluorescirt, wird beim Eindampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten Lösung in gelblichen Nädelchen erhalten.

	Gefunden	Ber. für $(C_{21}H_{15}SO_3)_2Ba$
Ba	17.31	16.48 pCt.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

244. Victor Meyer: Ueber das Moleculargewicht der Desaurine.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Unter dem Namen der »Desaurine« beschrieben meine Schüler und ich vor einiger Zeit eine Klasse von Körpern, welche durch ihre schön goldgelbe Farbe — ihre Schwerlöslichkeit — und durch die Eigenschaft ausgezeichnet sind, sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll blau-violetter Farbe zu lösen, aus der Lösung aber durch Wasser unverändert ausgefällt zu werden. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Thiophosgen, $CSCl_2$, auf Desoxybenzoïn und seine Analogen; die Zusammensetzung entspricht — für den aus Desoxybenzoïn selbst entstehenden Körper — der Formel:

$$C_6H_5-CO-C(=CS)-C_6H_5$$

Aus den Eigenschaften dieser Körper zog ich den Schluss, dass das Moleculargewicht derselben ein höheres, als das in dieser Formel ausgedrückte sei, ich musste es aber dahin gestellt sein lassen, ob dasselbe dem doppelten oder dreifachen dieser Formel entspreche. Zahlreiche Versuche, das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode zu bestimmen, welche in meinem Laboratorium von Hrn. Dr. Auwers unternommen waren, ergaben, wegen der zu geringen Löslichkeit der Substanz, unsichere Resultate.

Auf meinen Wunsch hat Hr. Dr. E. Beckmann versucht, das Moleculargewicht nach der von ihm beschriebenen Siedemethode zu bestimmen, und er hat, nach vielen vergeblichen Versuchen, gefunden, dass dies unter Anwendung von Aethylenbromid als Lösungsmittel möglich ist. Für seine mühevolle Arbeit sage ich ihm herzlichsten Dank.

Zur Feststellung der molecularen Siedepunktserhöhung wurden zunächst Versuche mit Benzil und Phenylbenzoat angestellt, deren Ergebnisse unten, neben den für das Desaurin gewonnenen, mitgetheilt sind.

Das Material zu den Versuchen mit Desaurin konnte, nach Beendigung derselben, mit geringem Verluste wiedergewonnen werden.

Folgende Werthe wurden erhalten:

Bestimmung von Moleculargewichten nach der Siedemethode.

Lösungsmittel: Aethylenbromid.

Moleculare Erhöhung = 63,2 (Mittelwerth der bei Benzil und Phenylbenzoat gefundenen moleculären Erhöhungen).

	Gramm Lösungsmittel	Gramm Substanz	Beobachtete Erhöhung	Gramm Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundene moleculare Erhöhungen	Gefundenes Molecular-Gewicht
			Benzil $(C_6H_5CO)_2 = 210$.			
I.	76.28	0.4941	0.200	0.65	64.6	205
	»	0.9661	0.370	1.27	61.2	217
	»	1.9573	0.790	2.57	64.6	206
	»	2.9659	1.200	3.89	64.8	205
II.	86.37	0.4745	0.160	0.55	61.1	217
	»	0.9223	0.315	1.07	61.8	215
	»	1.8504	0.652	2.14	64.0	207
	»	2.9537	1.025	3.42	62.9	211
III.	80.95	0.4962	0.181	0.61	62.3	213
	»	1.0402	0.394	1.28	64.6	205
	»	2.0311	0.759	2.51	63.5	209
	»	3.0631	1.164	3.78	64.7	205
			Phenylbenzoat $C_{13}H_{10}O_2 = 198$.			
	81.86	0.4645	0.175	0.57	60.8	206
	»	0.9994	0.390	1.22	63.3	198
	»	1.9733	0.780	2.41	64.1	195
			Desaurin $C_{30}H_{20}S_2O_2 = 476$.			
I.	81.96	1.3048	0.215	1.59	64.4	467
II.	85.02	0.9404	0.141	1.11	60.5	498
III.	82.84	1.3696	0.216	1.65	62.3	483

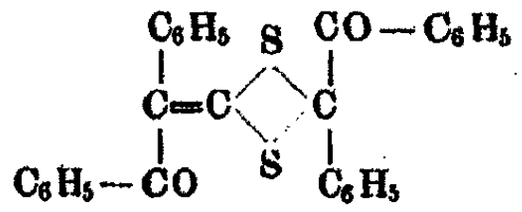
Um auch eine hydroxylhaltige Substanz zu untersuchen, wurden noch Versuche mit Salicylsäure angestellt, welche zu dem Ergebnisse führten, dass auch hier, wie in vielen ähnlichen Fällen, Abnormitäten eintreten.

Verhalten einer hydroxylhaltigen Verbindung.

Salicylsäure $C_6H_4(OH)COOH = 138$.

78.36	0.4943	0.231	0.63	50.6	172
78.36	1.0579	0.489	1.35	50.0	174
78.36	1.9603	0.880	2.50	48.6	180
78.36	2.9502	1.260	3.76	46.2	189
78.36	4.0093	1.600	5.12	43.1	202

Nach diesen Versuchen ist es unzweifelhaft, dass den Desaurinen eine Moleculargrösse zukommt, welche doppelt so gross ist, als die einfachste nach der Bildungsweise mögliche. Es bleibt zu prüfen, ob die Constitution derselben vielleicht der folgenden Formel entspricht:



Das erhaltene Resultat bestätigt von Neuem die beim Thiophosgen beobachtete Neigung zur Bildung von Verbindungen unter Zusammentritt von 2 gleichartigen Molekülen. Bekanntlich verwandelt sich das [flüssige] Thiophosgen, $CSCl_2$, unter dem Einflusse des Lichts in Krystalle, welche nach den Untersuchungen Rathke's die Formel:

$$Cl-CS-S-CCl_3$$

haben und deren Moleculargewicht auch nach kryoskopischen Bestimmungen, welche Hr. Dr. Reformatzky soeben hier ausgeführt hat, dieser Bruttoformel entspricht.

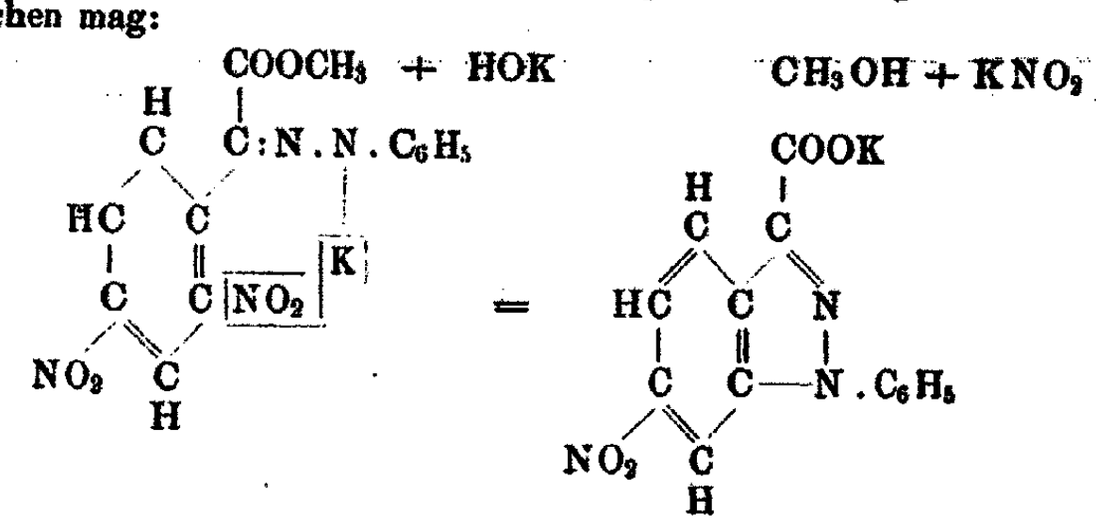
Eine analoge Formel scheint für die Desaurine von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, ist aber ebenfalls, da sie immerhin möglich erscheint, zu controliren.

245. H. C. Fehrlin: Ueber eine Isomerieerscheinung beim Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

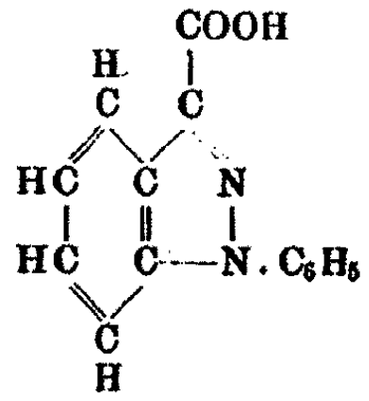
(Eingegangen am 24. Mai.)

Anlässlich einer Untersuchung über die Constitution des von Alex. Meyer[1]) dargestellten Azoderivates des Dinitrophenylessigesters entdeckte Victor Meyer in Gemeinschaft mit G. Haussknecht und R. Demuth eine interessante Reaction, welche Ersterer in diesen »Berichten XXII, pag. 319« ausführlich beschreibt.

Bei der Verseifung jenes Esters trat nämlich, selbst in verdünntester Lösung und schon in der Kälte, Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern, wahrscheinlich unter Ringschliessung zu einem Benzopyrazolderivat, ein, wie dies folgende Gleichung veranschaulichen mag:



Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure zeigte auch wirklich, in Form ihres Esters untersucht, schwach die Pyrazolreaction, deren Schönheit aber offenbar durch die Anwesenheit störender Gruppen, namentlich der Nitrogruppe, sehr beeinträchtigt war. Indessen durfte man hoffen, die angenommene Structurformel controliren zu können mittelst des Hydrazons der Orthonitrophenylglyoxylsäure. Es war zu erwarten, dass dasselbe bei der Behandlung mit KOH in ähnlicher Weise reagiren werde, wie das Dinitrophenylessigesterderivat, and die dadurch entstehende Verbindung



[1]) Diese Berichte XX, 535; XXI, 1307.

hätte sich dann — besonders beim Eliminiren der Carboxylgruppe — mit Bestimmtheit als ein Pyrazol charakterisiren lassen müssen. Die diesbezügliche Untersuchung, welche ich nun auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath Victor Meyer unternahm, führte jedoch zu einem ganz anderen, völlig unerwarteten Ergebniss.

Versetzt man nämlich eine alkoholische Lösung des Hydrazons der Orthonitrophenylglyoxylsäure in der Kälte mit einer Lösung von Kali- oder Natronhydrat und zerlegt darauf das in Lösung bleibende Kalisalz durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so scheidet sich nicht die erwartete Phenylbenzopyrazolcarbonsäure aus, sondern es entsteht unter diesen Bedingungen ein Körper, der bei gleicher procentischer Zusammensetzung wie das Ausgangsproduct ganz andere Eigenschaften als dieses zeigt. Man gewinnt also auf diese Weise ein Isomeres zum Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

Diese überraschende Thatsache veranlasste mich, eine eingehende Untersuchung über die beiden Isomeren zu unternehmen, vor Allem aber auch genau zu prüfen, ob nicht die Hydrazone von einfacher constituirten Körpern, wie die der Phenylglyoxylsäure, des Acetophenons, des Benzaldehyds unter geeigneten Bedingungen in gleicher Weise befähigt wären, Isomere zu bilden.

Diese letztere Frage beschäftigte mich in erster Linie; es möge mir daher auch gestattet sein, die Darstellung und die nähere Untersuchung der Isomeren später zu beschreiben, an dieser Stelle aber diejenigen Resultate mitzutheilen, welche sich aus den Versuchen über die Hydrazone der Phenylglyoxylsäure, des Acetophenons und des Benzaldehyds ergeben haben. Dieselben wurden folgender Behandlung unterworfen.

Bei einem ersten Versuch löste ich sie, wie dies beim Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure geschah, in Alkohol, setzte Alkali und darauf verdünnte Schwefelsäure, resp. Wasser zu und erhielt so jeweils nur unverändertes Ausgangsproduct zurück, auch wenn ich die Lösungen mit Alkali lange Zeit hatte stehen lassen. Ebensowenig veränderten sich die Hydrazone, als ich sie mit verdünnter und schliesslich mit äusserst concentrirter alkoholischer Kalilösung längere Zeit auf dem Wasserbad oder über freier Flamme erhitzte.

Hatten nun diese Versuche gezeigt, dass die einfacheren Hydrazone sich gegen Alkali durchaus indifferent verhalten, so war es mir doch überraschend, dass auch für das Hydrazon der Metanitrophenylglyoxylsäure kein Isomeres gefunden werden konnte.

Dasselbe scheidet in alkoholischer Lösung auf Zusatz von KOH (oder NaOH) sehr rasch ein gelbes, krystallinisches Kalisalz aus, und wenn man nun dieses, nachdem es mit Wasser gewaschen worden ist,

einige Zeit auf dem Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so erhält man wieder das Hydrazon zurück, dessen Eigenschaften sogleich beschrieben werden sollen.

Die Darstellung des Hydrazons der Metanitrophenylglyoxylsäure geschieht in der Weise, dass man die Säure in Wasser löst und dazu in der Kälte die berechnete Menge einer Lösung von Phenylhydrazin in 50 procentiger Essigsäure setzt. Das Hydrazon scheidet sich sofort als ein gelber Niederschlag aus, den man zur Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin mit concentrirter Salzsäure und darauf mit Wasser wäscht. Trocknet man dann das Product auf porösen Thonplatten und wäscht nachher mit Aether, bis dieser nicht mehr gefärbt wird, so erhält man dasselbe ganz rein. Der Körper kann auch durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden; man gewinnt ihn so als hellgelbe, durchsichtige, vierseitige Täfelchen, die bei 174—175° unter Zersetzung schmelzen. Das Resultat der Analysen ist folgendes:

I. 0.1347 g Substanz gaben 17.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 753 mm Druck.

0.2500 g Substanz gaben 0.5413 g Kohlensäure und 0.0952 g Wasser.

II. 0.2396 g Substanz gaben 0.5162 g Kohlensäure und 0.0914 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$	Gefunden I.	II.
N	14.73	14.95	— pCt.
C	58.95	59.02	58.76 »
H	3.86	4.23	4.24 »

Bezüglich der Analysen möchte ich hier bemerken, dass die Verbrennungen sämmtlicher Hydrazone wegen der leichten Zersetzlichkeit der letztern im Bajonnetrohr (die Substanz in sehr viel Kupferoxyd vertheilt) ausgeführt werden mussten, und dass in Folge dessen grössere Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen für Wasserstoff nicht vermieden werden konnten.

Aus dem vorher Entwickelten ergiebt sich, dass die Fähigkeit der Hydrazone, mit Alkali Isomere zu liefern, in hohem Maasse von der Constitution derselben abhängig ist. Der Vollständigkeit halber hätte ich nun gern noch die Möglichkeit einer Isomerisirung beim Hydrazon der Paranitrophenylglyoxylsäure geprüft. Es gelang mir aber trotz mannichfacher Versuche nicht, diese Säure darzustellen: das Verfahren von Claisen und Shadwell, welches bei der Ortho- und Metanitrophenylglyoxylsäure angewandt wird, versagte mir hier und die Oxydation von Paranitroacetophenon mit alkalischer Ferricyankalilösung nach Buchka's Methode lieferte mir immer nur Paranitrobenzoësäure.

Ebenso misslangen sämmtliche Versuche zur Darstellung von symmetrischer Dinitrophenylglyoxylsäure, durch deren Hydrazon ich

die Frage über die Abhängigkeit der Isomeriebildung von der Stellung der Nitrogruppe vollständig zu lösen beabsichtigte.

Im Folgenden sollen nun die Isomeren selbst charakterisirt werden.

Darstellung des Hydrazons der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

Bei der Gewinnung dieses Hydrazons ist die Verwendung einer möglichst reinen Orthonitrophenylglyoxylsäure aus später zu erläuternden Gründen von grösstem Vortheil. Da ich nun überdies zur Genüge erfahren musste, dass die Darstellung jener Säure nicht so leicht gelingt, wie man dies nach der von Claisen und Shadwell in diesen Berichten XII, 353, 1945 beschriebenen Methode erwarten dürfte, so möchte ich mir erlauben, die relativ kurzen Angaben jener Forscher etwas zu modificiren. Man geht am besten folgendermaassen zu Werke:

Etwas mehr als die theoretisch nöthige Menge Cyansilber wird im Troçkenschrank bei hoher Temperatur so lange (5—6 Stunden) erhitzt, dass dasselbe beim Zerreiben in einem heissen Mörser zu feinem Staub verwandelt werden kann. Man lässt es dann erkalten und stellt sich nunmehr das Orthonitrobenzoylchlorid dar, wobei das nebenher gebildete Phosphoroxychlorid so vollständig als nur möglich zu entfernen ist.

Nun wird das Gemenge der beiden Substanzen, welches man sehr bequem erhält, indem man zuerst das lose, pulverige Cyansilber und dann das flüssige Säurechlorid einfüllt, im zugeschmolzenen Rohr bei 100° mindestens 24 Stunden erhitzt. Das Cyanid kann so in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden: 20 g Säure lieferten mir 17 — 20 g Cyanid, während Claisen und Shadwell bei blos 12stündigem Erhitzen nur 9—10 g erhielten.

Es sei hier noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass der zum Ausziehen des Cyanids zu verwendende Aether durchaus absolut sein muss, da das Nitril sich mit Wasser ausserordentlich leicht in Orthonitrobenzoësäure zurückverwandelt. — Schliesslich möchte ich noch eine Thatsache nicht unerwähnt lassen, die ihrer Eigenheit wegen wohl einiges Interesse beanspruchen darf. Zu Anfang meiner Versuche erhielt ich nämlich zu wiederholten Malen beim Ausziehen des Röhreninhaltes mit absolutem Aether nicht das erwartete Cyanid, sondern einen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt, sowie die Verseifbarkeit zu Orthonitrophenylglyoxylsäure als das Amid dieser Säure zu erkennen gab.

Aus Wasser umkrystallisirt, zeigte dasselbe einen Schmelzpunkt von 192°, der durch Umkrystallisiren aus Benzol auf 199° erhöht wurde (Claisen und Shadwell hatten für die aus Wasser umkrystal-

lisirte Substanz »nach einer vorläufigen Bestimmung« den Schmelzpunkt 189° gefunden).

Fast zum Ueberfluss führte ich noch eine Analyse eines auf obige Art gewonnenen Productes aus; sie ergab die von der Formel des Amids verlangten Zahlen:

0.1665 g Substanz gaben 22 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 747 mm Druck.

0.2647 g Substanz gaben 0.4764 g Kohlensäure und 0.0769 g Wasser.

Ber. für $C_8H_6N_2O_4$		Gefunden
N	14.43	14.78 pCt.
C	49.48	49.09 »
H	3.09	3.23 »

Später blieb diese directe Bildung von Amid im zugeschmolzenen Rohr aus, trotzdem ich wissentlich in keiner Weise von den früheren Versuchsbedingungen abgewichen war.

Ich konnte nur constatiren, dass der beim Oeffnen der Bomben sich zeigende Druck, welcher auf Nebenreactionen schliessen lässt, jetzt, wo ich stets nur das Cyanid erhielt, bedeutend stärker war, als *in den vorhergehenden Fällen.*

Das Cyanid kann sehr rasch in das Amid übergeführt werden, wenn man dasselbe als Oel zuerst mit concentrirter rauchender Salzsäure tüchtig schüttelt und dann erst mit derselben stehen lässt. Die Umwandlung erfolgt so schon binnen 3—4 Stunden. Nun wird das Amid zur Verarbeitung auf Orthonitrophenylglyoxylsäure aus Wasser, oder besser aus Benzol umkrystallisirt, wodurch man ein rein weisses Product gewinnt. Dasselbe darf nicht als solches, sondern nur in Wasser gelöst zur Verseifung verwendet werden; andernfalls erfolgt — auch unter Anwendung einer äusserst verdünnten Lösung des genau zu berechnenden Aetzkalis — eine nicht unbedeutende Zersetzung der Lösung unter Bildung bittermandelölartig riechender Producte. Ferner darf man nicht so lange erhitzen, bis der ammoniakalische Geruch eben verschwunden ist, sondern muss die Lösung vom Wasserbad nehmen, wenn derselbe schwach zu werden beginnt. Mit dem Erkalten der Lösung wird die Verseifung vollständig zu Ende geführt.

Wenn man nun alle diese Vorschriften gewissenhaft befolgt hat, so resultirt eine klare, hellgelb gefärbte Lösung des Kalisalzes, aus welcher die Säure als ein schwach bräunlich gefärbtes Oel erhalten wird, das unter dem Exsiccator zu rosettenartig gruppirten, fast farblosen Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisiren dieses Productes aus Wasser erhielt ich die Säure nicht, wie Claisen und Shadwell, als lange Nadeln vom Schmelzpunkt 47°, sondern stets als sehr feine, starkglänzende, zu Büscheln vereinigte Nädelchen vom Schmelzpunkt 49°.

Entsteht durch irgend einen Fehler nicht die reine Säure, sondern ein schmieriges Product, so kann es für die Verarbeitung auf Hydrazon

noch brauchbar gemacht werden, indem man dasselbe mit warmem Wasser übergiesst, tüchtig schüttelt und dann mehrmals durch doppelte Filter filtrirt, an welchen die ungelöst gebliebenen Schmieren hängen bleiben. Besser kann man eine solche Säure nicht reinigen, weil die Lösungen derselben auch nach Behandlung mit Thierkohle nicht krystallisationsfähig sind; letztere vermag nämlich die Schmieren durchaus nicht aufzunehmen, verursacht hingegen einen auffallend grossen Verlust an Substanz.

Bei Verwendung eines derartigen Productes kann natürlich auch kein reines Hydrazon entstehen. Ein allfälliger Ueberschuss von Phenylhydrazin, der eben in solchem Falle nicht zu vermeiden ist, wirkt zwar an und für sich auf die Bildung des Hydrazons in keiner Weise schädlich ein, aus einer Lösung der unreinen Säure scheint dasselbe jedoch alle noch vorhandenen Nebenproducte aufzunehmen, so dass ein harzig aussehendes Hydrazon entsteht, welches nur dadurch gereinigt werden kann, dass man seine alkoholische Lösung sehr oft mit Thierkohle behandelt, wodurch aber die Ausbeute sehr erheblich sinkt.

Löst man hingegen ganz reine Orthonitrophenylglyoxylsäure in ungefähr der 20fachen Menge warmen Wassers und setzt dann in der Kälte die berechnete Menge einer Lösung von Phenylhydrazin in 50procentiger Essigsäure zu, so fällt das Hydrazon nach kurzem Stehen, rascher beim Schütteln, als röthlichgelber Körper aus, der schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 163—164° zeigt, während die ganz reine Verbindung bei 165—166° schmilzt.

Als schön ausgebildete Krystalle erhält man das Hydrazon, wenn man unter folgenden Bedingungen arbeitet. Man erwärmt die in Wasser gelöste Säure in einer Schale auf dem Wasserbad, giebt die Lösung des essigsauren Phenylhydrazins zu, löst die dadurch entstehende Trübung sogleich durch ganz wenig Alkohol und concentrirt dann die Lösung unter fortwährendem Umrühren, bis keine Krystallbildung mehr erfolgt.

Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol völlig gereinigte Hydrazon vom Schmelzpunkt 165—166° besteht aus derben, rubinrothen, durchsichtigen Gebilden, welche unter dem Mikroskop pyramidenförmige und prismatische Krystalle erkennen lassen. Aus Eisessig krystallisirt die Verbindung in hellgelben, durchsichtigen Täfelchen, die ebenfalls bei 165—166° schmelzen.

Die Analysen des Hydrazons lieferten folgende Werthe:

I. 0.2797 g Substanz gaben 38 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 742 mm Druck.

0.2172 g Substanz gaben 0.4684 g Kohlensäure und 0.0813 g Wasser.

II. 0.3164 g Substanz gaben 41.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 751 mm Druck.

0.2467 g Substanz gaben 0.5302 g Kohlensäure und 0.0948 g Wasser.

III. 0.2726 g Substanz gaben 0.5863 g Kohlensäure und 0.1005 g Wasser.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_4$		Gefunden I.	II.	III.	
N	14.73	14.93	14.89	—	pCt.
C	58.95	58.81	58.61	58.66	»
H	3.86	4.16	4.27	4.09	»

Darstellung des Isomeren vom Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

Die Darstellung des Isomeren wurde im Wesentlichen schon oben beschrieben.

Der beim Ansäuern der alkalisch-alkoholischen Lösung des Hydrazons entstehende hellgelbe Niederschlag wird nach dem Abfiltriren mit Wasser gewaschen und dann ein oder zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt so prachtvolle, goldglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 189—190°, welche durch diffuses Tageslicht langsam, durch Sonnenlicht aber in kurzer Zeit an der Oberfläche grünlich gefärbt werden.

Die Analysen verschiedener so dargestellter Präparate führten übereinstimmend zu der Formel des Hydrazons:

I. 0.2043 g Substanz gaben 27.8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 749 mm Druck.

II. 0.2408 g Substanz gaben 32.9 ccm feuchten Stickstoff bei 27° und 753 mm Druck.

0.2102 g Substanz gaben 0.4551 g Kohlensäure und 0.0800 g Wasser.

III. 0.3331 g Substanz gaben 44.2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 750 mm Druck.

0.2552 g Substanz gaben 0.5485 g Kohlensäure und 0.0962 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$		Gefunden I.	II.	III.	
N	14.73	15.11	14.93	14.98	pCt.
C	58.95	—	59.06	58.62	»
H	3.86	—	4.23	4.19	»

Die Eigenschaften der beiden Isomeren.

Im Vorhergehenden habe ich für das Hydrazon und sein Isomeres die »Schmelzpunkte« 165—166° und 189—190° angegeben. Ich muss nun bemerken, dass diese Temperaturgrade nicht eigentliche Schmelzpunkte, sondern Zersetzungspunkte der beiden Verbindungen sind, da sich diese bei den genannten Graden unter starker Gasentwicklung zu tief braun gefärbten Flüssigkeiten zersetzen. Ferner sei darauf aufmerksam gemacht, dass jene Schmelzpunkte immer constant gefunden

werden, wenn man die im Capillarrohr befindliche Probe langsam erhitzt, dass man hingegen bei sehr raschem Erhitzen Schmelzpunkte erhält, welche bis zu 10° höher liegen.

Ich erwähne dies, weil nach den Beobachtungen von Emil Fischer[1]) die meisten Hydrazone, welche unter Zersetzung schmelzen, gerade die umgekehrte Erscheinung zeigen.

Ausser in Schmelzpunkt und Krystallform unterscheiden sich die beiden Körper durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Das Hydrazon ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, nahezu unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Das Isomere ist ebenfalls unlöslich in Wasser und Ligroïn, etwas löslich in Benzol, schwerer löslich als das Hydrazon in Alkohol, Aether und Eisessig.

Eine genaue Löslichkeitsbestimmung der beiden Isomeren nach der Methode von Victor Meyer habe ich mit Eisessig vom spec. Gewicht 1.06 ausgeführt. Die Resultate derselben sind folgende:

I. A. Hydrazon.

3.5330 g Lösung von 19° gaben 0.0373 g Rückstand.

B. Isomeres.

7.7680 g Lösung von 19° gaben 0.0184 g Rückstand.

II. (Controlversuch). A. Hydrazon.

12.2642 g Lösung von 20° gaben 0.1513 g Rückstand.

B. Isomeres.

13.9252 g Lösung von 20° gaben 0.0389 g Rückstand.

Die Löslichkeit in Procenten beträgt demnach:

bei 19°	für das	Hydrazon . . .	1.06 pCt.
» 19°	»	» Isomere . . .	0.24 »
» 20°	»	» Hydrazon . . .	1.24 »
» 20°	»	» Isomere . . .	0.28 »

und daraus ergiebt sich, dass das Isomere in Eisessig 4.42—4.43 mal schwerer löslich ist als das Hydrazon.

Verdünnte Säuren vermögen die beiden Körper nicht anzugreifen, auch durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure werden sie nicht verändert, während die meisten Hydrazone bei solcher Behandlung die Hydrazinbase regeneriren oder in Indole übergehen.

Durch concentrirte Schwefelsäure erhält man hellgelbe Lösungen der Körper, welche beim Verdünnen mit Wasser ein harziges Product ausscheiden.

Ganz verschieden verhalten sich die beiden Verbindungen gegenüber concentrirter Salpetersäure. Während sich das Hydrazon in derselben unter starker Wärmeentbindung sofort löst, wird das Isomere in der Kälte äusserst langsam angegriffen; um dasselbe ganz zu lösen, muss die Salpetersäure erhitzt werden.

---

[1]) Diese Berichte XX, 827; XXI, 984.

Das Reactionsproduct des Hydrazons scheidet sich beim Erkalten der Lösung fast momentan als ein dicker gelber Krystallbrei aus, während dasjenige des Isomeren erst bei Kühlung, und auch dann nur unvollkommen ausfällt.

Giesst man die Lösungen vorher in Wasser, so erhält man hellgelbe Körper, welche, im rohen Zustand untersucht, wie die beiden Isomeren einen Unterschied in ihren Schmelzpunkten aufweisen; die aus dem Hydrazon gewonnene Substanz schmilzt bei ungefähr 77 bis 80°, die andere bei 95—100°. Diese Beobachtungen zeigen, dass die beiden Körper nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch isomer sind.

Die Nitroproducte sind durch ihr eigenthümliches Verhalten gegen Alkalilösungen und Ammoniakgas ausgezeichnet. Mit ersteren bilden sie nämlich purpurrothe Lösungen, welche ihre schöne Färbung bei längerem Stehen, sowie durch Kochen, oder Verdünnen mit Wasser verlieren. Ammoniakgas verwandelt die trockenen Verbindungen augenblicklich in tief violett aussehende Substanzen, welche sich in Wasser mit jener purpurrothen Farbe lösen. Die Producte sind nur in einer Ammoniakatmosphäre beständig, frei aufbewahrt verändern sie sich sehr rasch und bilden schliesslich dunkle Massen, welche in Wasser nur wenig mit schmutzigbräunlicher Farbe löslich sind.

Das Hydrazon und sein Isomeres unterscheiden sich ferner durch ihre Löslichkeit in wässerigen Alkalien. Ersteres ist in diesen leicht, das Isomere sehr schwer löslich. Aus den Lösungen beider fallen beim Ansäuern die unveränderten Ausgangsproducte wieder aus; wässeriges Alkali vermag also das Hydrazon nicht in sein Isomeres umzuwandeln.

Nach dieser Beobachtung drängte sich die Frage auf, ob denn die umlagernde Einwirkung auf das Hydrazon lediglich nur alkoholischem Kali, und nicht auch denjenigen Mitteln zukommen sollte, welche gewöhnlich zu Umlagerungsversuchen dienen.

Ich erhitzte daher das Hydrazon mehrere Stunden mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, gewann dasselbe aber immer unverändert zurück; ferner versuchte ich dasselbe durch Sättigen seiner ätherischen Lösung mit Salzsäuregas und mittelst des bekannten Beckmann'schen Gemisches umzulagern; aber auch diese Versuche blieben erfolglos.

Constitution des Isoderivates.

Ersetzt man im Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure das noch im Hydrazinrest vorhandene Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe, so tritt durch Einwirkung von Alkali auf ein solches Product keine Isomerieerscheinung mehr auf. Dieselbe beruht demnach beim Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure auf der Anwesenheit des Wasserstoffatoms der Gruppe $=N—NHC_6H_5$.

liefert den experimentellen Beleg zu dem Gesagten. Wenn man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Kali versetzt und darauf mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, so fällt das unveränderte Hydrazon mit seinen charakteristischen Eigenschaften wieder aus.

Dasselbe wird am besten folgendermaassen dargestellt: Man löst reine Orthonitrophenylglyoxylsäure in warmem Wasser, giebt dazu eine Lösung von Methylphenylhydrazin in 50procentiger Essigsäure und löst die dadurch entstehende schwache Trübung sogleich durch einige Tropfen Alkohol. Wenn man dann das Ganze auf 60—65° erwärmt, so fällt das Hydrazon sehr rasch und vollständig in Form rothgelber, derber Nadeln aus, welche zur Reinigung von der Mutterlauge mit Salzsäure und Wasser gewaschen werden. Krystallisirt man hierauf das Product noch aus Alkohol um, so entstehen rothgelbe, glänzende, dicke Prismen vom Schmelzpunkt 141—142°. Für dieses Hydrazon gilt nun die Beobachtung, welche Emil Fischer bezüglich der Schmelzpunktsbestimmung bei gewissen Hydrazonen gemacht hat: Der Schmelzpunkt desselben wird nur bei raschem Erhitzen der Schmelzprobe constant gefunden.

Eine Stickstoffbestimmung des Hydrazons gab folgendes Resultat:

0.1542 g Substanz gaben 18.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$	Gefunden
N	14.05	14.30 pCt.

Das Methylhydrazon giebt mit concentrirter Salpetersäure tief blaugrüne Lösungen, welche rasch in blau und dann in violett übergehen; beim Verdünnen mit Wasser behalten sie ihre Farbe eine Zeit lang bei, werden aber schliesslich ganz farblos. Mit concentrirter Schwefelsäure entstehen aus dem Methylhydrazon rothviolette Lösungen, welche beim Verdünnen mit Wasser unter Entfärbung weitere Veränderung erleiden.

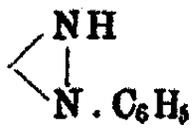
Betreffs der Constitution des Isomeren kann man sich nun vorstellen, dass durch die Wanderung des Wasserstoffatoms entweder aus dem Hydrazon der entsprechende Azokörper mit der Gruppe

$$-N=N.C_6H_5$$

entstanden ist, oder dass sich die Hydrazingruppe

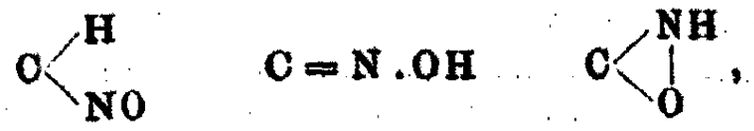
$$=N-NHC_6H_5$$

in den isomeren Atomcomplex

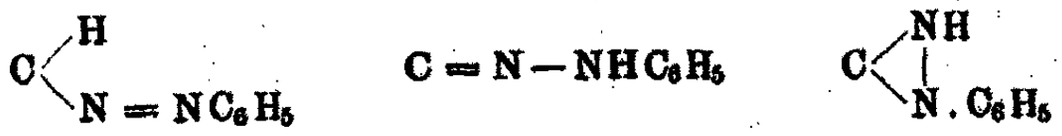


umgelagert hat.

Wie nämlich für die Derivate des Hydroxylamins — Oxime — drei Formen denkbar sind:

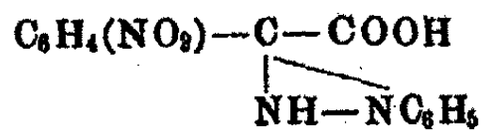


so erscheinen auch für die Hydrazinderivate die drei analogen Formen:



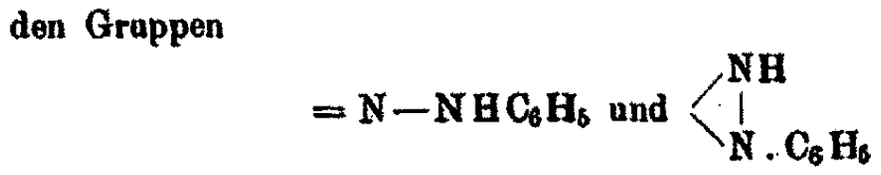
möglich.

Mit Rücksicht darauf, dass das Isomere, wie nachher gezeigt werden soll, sich im Gegensatz zu den Azokörpern gegen reducirende Mittel sehr resistenzfähig zeigt, ist es nun nicht sehr wahrscheinlich, dass dasselbe die Constitution eines Azokörpers besitzt; man wird vielmehr eher annehmen können, dass ihm die Formel

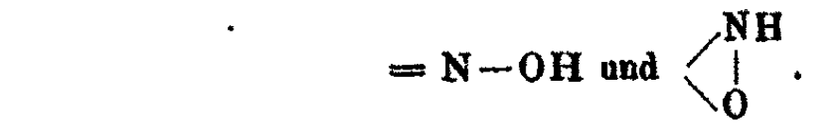


zukommt.

Nach dieser Anschauung bestände also zwischen der Constitution des Hydrazons und der des Isomeren ein ähnlicher Unterschied, wie ihn Beckmann zur Erklärung der Isomerie zwischen Benzaldoxim und Isobenzaldoxim angenommen hat; die Atomverschiebung zwischen den Gruppen



entspricht ganz derjenigen bei den Oximidogruppen:



Nun haben Untersuchungen von Emil Fischer[1]) u. B. Philips[2]), auf welche hier nur verwiesen werden kann, gezeigt, dass eine derartige ringförmige Atomgruppirung bei den gewöhnlichen Hydrazonen nicht vorkommt und H. Goldschmidt[3]), sowie Hantzsch und Werner[4]) haben vor Kurzem die Ansicht ausgesprochen, dass eine analoge Form auch beim Isobenzaldoxim nicht vorliegt. Bedenkt man aber, dass gerade der Isomeriefall selbst das Orthonitrophenylglyoxylsäurehydrazon als eine Verbindung von eigenartigem Verhalten

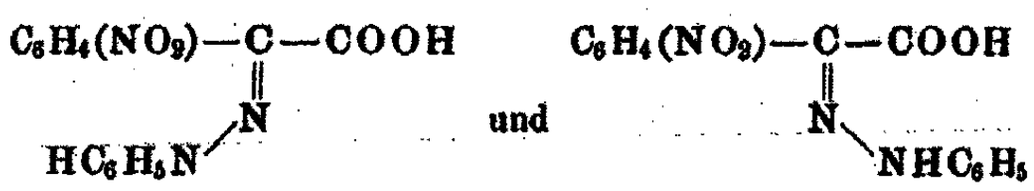
---

[1]) Diese Berichte XXI, 986.
[2]) Diese Berichte XX, 2487.
[3]) Diese Berichte XXII, 3113.
[4]) Diese Berichte XXIII, 11.

charakterisirt, so darf man die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass in diesem besonderen Falle eine Umlagerung der Hydrazingruppe in die ringförmige Gruppe

erfolgt sein kann.

Nach der Hypothese von Hantzsch und Werner[1]) scheint zwar noch eine andere Erklärung der Isomerieerscheinung möglich: die Ursache derselben könnte in der Stickstoffgruppe liegen, so dass man sich »Stickstoff-Isomere« im Sinne der Formeln



vorzustellen hätte.

Diese Interpretation des beschriebenen Isomeriefalles ist aber nicht wahrscheinlich, da so nicht einzusehen wäre, warum nicht auch vom Methylhydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure zwei solche geometrische Isomere existiren sollten; der Versuch zeigt, dass die Anwesenheit des — erfahrungsmässig beweglichen — Wasserstoffatomes der Hydrazongruppe nothwendig ist, und die Isomerie wird daher am einfachsten durch eine Verschiebung dieses Wasserstoffatomes erklärt. — Diese Ansicht findet auch eine Stütze in dem Verhalten, welches die Alkyläther der Benziloxime einerseits und der Benzaldoxime andererseits zeigen. Benziloxime sowie Benzaldoxime zeigen die Eigenschaft, sich in Isomere verwandeln zu lassen. Aber bei den ersteren, welche stereochemisch isomer sind, bleibt diese Eigenschaft in den Alkyläthern erhalten, bei den Benzaldoximen, welche nach der Ansicht von Beckmann und V. Meyer verschiedene Structur haben, wird sie durch Alkylirung aufgehoben. So hört auch in dem von mir untersuchten Falle die Isomerisirbarkeit bei den methylirten Derivaten auf, was ebenfalls als ein Argument für die Structurverschiedenheit der beiden Säuren zu betrachten ist.

Eine stereochemische Isomerie scheint also nicht vorzuliegen, und man wird daher der vorher ausgeführten Erklärung vorläufig den Vorzug geben, nach welcher die beiden Körper als structurisomere aufzufassen sind, deren Verschiedenheit in der verschiedenen Bindungsweise der Atome begründet ist.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 11.

Um nun zu prüfen, ob die für das Isoderivat angenommene Constitutionsformel auch wirklich einige Berechtigung habe, schritt ich zur

Reduction der beiden Isomeren.

Wenn sich dieselben im Bau ihrer Moleküle wirklich nicht weiter unterschieden, als dies durch ihre Structurformeln ausgedrückt wurde, so mussten sie bei der Reduction ein und dasselbe Endproduct liefern und zwar war anzunehmen, dass aus denselben in erster Linie (neben Anilin) Amidophenylamidoessigsäure entstehe, welche dann wohl unter Lactambildung in das Baeyer'sche Amidooxindol[1]) übergehen werde, wie dies folgende Gleichungen veranschaulichen:

I. $C_6H_4(NO_2)-C(=N-NHC_6H_5)-COOH + 10H = 2H_2O + C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NH_2).CH(NH_2).COOH$

oder

$C_6H_4(NO_2)-C(=NH-NC_6H_5)-COOH + 10H = 2H_2O + C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NH_2).CH(NH_2).COOH$

II. $C_6H_4\langle^{NH_2}_{CH(NH_2)-COOH} = H_2O + C_6H_4\langle^{NH}_{CH(NH_2)}\rangle CO.$

Nach den ersten Versuchen schien die Reduction überhaupt nicht einzutreten; als ich dann aber die Versuchsbedingungen änderte, gelangte ich zu dem Resultat, dass in der That aus beiden Isomeren dasselbe Reductionsproduct entsteht. Zwar vermochte ich Amidooxindol nicht zu isoliren oder wenigstens nicht sicher rein zu erhalten, wohl aber erhielt ich aus beiden Producten bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure einen sehr charakteristischen, schönen und intensiv gelben Farbstoff. Da auch Baeyer's Amidooxindol mit Salzsäure leicht in einen gelben Farbstoff übergeht, so ist es wohl möglich, dass das von mir erhaltene Product aus zuvor gebildetem Amidooxindol entstanden ist. Der von mir erhaltene gelbe Körper wird durch Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so als lange, seidenglänzende, weiche Nadeln erhalten, welche bei 210 — 211° schmelzen. Er ist chlorfrei, unlöslich in Alkalien, auch in concentrirten, heissen, ebenso unlöslich in heisser concentrirter Salzsäure und in verdünnten Säuren; er giebt mit concentrirter Schwefelsäure blutrothe Lösungen, die sich beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen entfärben. Die alkoholische Lösung der Substanz färbt Baumwolle und Seide schön gelb. Dieser sehr charakteristische Körper wird nun aus beiden Isomeren mit ganz denselben Eigenschaften erhalten.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140, 37.

Leider musste ich, bei diesem Stadium der Arbeit angelangt, meine Versuche abbrechen und eine eingehende Untersuchung dieses Reductionsproductes, die Ermittelung seiner Zusammensetzung und eine Vergleichung desselben mit dem von Baeyer erwähnten Zersetzungsproducte des Amidooxindols meinem Nachfolger überlassen. Ich möchte indessen constatiren, dass schon aus diesen Beobachtungen das gleiche Verhalten der beiden Isomeren bei der Reduction mit Sicherheit folgt[1]).

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

246. John A. Gardner: Ueber Verbindungen tertiärer Amine mit Essigsäure und deren Homologen.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Als ich bei Gelegenheit einer auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer unternommenen Untersuchung die Frage zu entscheiden hatte, ob ein Gemisch einer pyridinähnlichen Base mit Essigsäure durch fractionirte Destillation in seine Componenten zerlegt werden könnte, fractionirte ich eine Mischung von 10 g Pyridin mit 10 g Eisessig und machte hierbei die Beobachtung, dass der grösste Theil derselben bei ungefähr 140° C. überdestillirte. Diese Fraction wurde nochmals rectificirt und ergab bei der Analyse folgendes Resulat:

I. 0.1730 g Substanz gaben 12.4 ccm Stickstoff bei 10.5° und 751 mm Druck.

II. 0.2382 g Substanz gaben 16.3 ccm Stickstoff bei 10° und 765 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für Base : Säure			
	I.	II.	1 : 1	1 : 2	1 : 3	2 : 3
N	8.46	8.21	10.07	7.03	5.40	8.28 pCt.

Es schien demnach eine constant siedende Verbindung von zwei Molekülen Pyridin mit drei Molekülen Essigsäure vorzuliegen.

Dieses Resultat war die Veranlassung, dass ich untersuchte, ob das Pyridin und andere tertiäre Basen sich nicht allgemein mit den Säuren der Essigsäurereihe zu leicht flüchtigen Doppelverbindungen vereinigen.

[1]) Die merkwürdigen, von Hrn. Fehrlin entdeckten Isomeren, sowie das Reductionsproduct derselben sollen im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht werden. Victor Meyer.

Es wurden zu diesem Zwecke Mischungen von Pyridin, Picolin, Chinolin, Dimethylanilin, Anilin und Triäthylamin mit Eisessig der Destillation unterworfen, und es ergab sich, dass beim Pyridin, Picolin und Triäthylamin constant siedende Flüssigkeiten überdestillirten, welche höhere Siedepunkte hatten als ihre Bestandtheile, sauer reagirten, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar waren, durch kaustisches Alkali unter Freiwerden der Base zersetzt werden, aber nicht einfache Acetate waren, sondern eine mehr oder weniger complicirte Zusammensetzung hatten. Diese Körper konnten jedoch nicht in absolut reinem Zustande erhalten werden, da sie sich beim Destilliren stets etwas zersetzten.

Beim Chinolin, Dimethylanilin und Anilin wurden keine derartigen Körper gewonnen, da bei der Fractionirung eine weitgehende Zersetzung eintrat.

Aehnliche Verbindungen wurden auch mit Ameisen- und Propionsäure erhalten, jedoch enthielten dieselben nicht wie die Verbindungen der Essigsäure mit jenen Basen auf 2 Moleküle der Base 3 Moleküle Säure, sondern die Ameisensäure- und Propionsäureverbindung des Pyridins und Picolins enthielten auf 1 Molekül Base 3 Moleküle der Säure, während das Triäthylaminacetat aus 1 Molekül Base und 4 Molekülen Säure bestand.

Pyridin und Essigsäure.

Reines Pyridin wurde aus dem käuflichen Producte hergestellt, indem zur Entfernung der in diesem vorkommenden Homologen dasselbe mit alkalischem Permanganat oxydirt wurde.

Von der Annahme ausgehend, dass die bei 116—126° siedende Fraction des käuflichen Pyridins ca. 25 pCt. Picolin enthalte, wurde dieselbe mit soviel Permanganat, als zur Oxydation des Letzteren zu Picolinsäure erforderlich war, in wässerig-alkalischer Lösung erhitzt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler einige Zeit erhitzt und das unveränderte Pyridin dann mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure versetzt, zur Trockne eingedampft und durch Zusatz von concentrirter Kalilauge das Pyridin abgeschieden. Dieses wurde über ausgeglühter Potasche getrocknet, fractionirt und der bei 117—118° siedende Theil als reines Pyridin angesehen. 32 g dieser Fraction wurden dann mit 97 g Eisessig gemischt, wobei eine mässige Wärmeentwicklung eintrat. Diese Mischung wurde destillirt, wobei der grösste Theil zwischen 138—141° überging. Bei wiederholter Fractionirung destillirte die grösste Menge zwischen 139—140° über.

Diese Fraction bildete eine farblose Flüssigkeit, die schwach nach Pyridin und zugleich nach Essigsäure roch. Sie war mit Wasser sowie mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar und

reagirte besonders bei Anwesenheit von Wasser sauer. Beim Behandeln mit Kali zersetzte sie sich unter Freiwerden der Base.

Bei der Analyse wurde folgendes Resultat erlangt:

I. 0.3453 g Substanz gaben 0.6975 g Kohlensäure und 0.21 g Wasser. 0.1730 g Substanz gaben bei 10.5° und 751 m Barom. 12 ccm Stickstoff.

II. 0.6522 g Substanz gaben 1.3094 g Kohlensäure. Die Wasserbestimmung missglückte.
0.2382 g Substanz gaben bei 10° und 765 mm Barom. 16.3 ccm Stickstoff.

III. 0.2092 g Substanz gaben bei 16° und 764 mm Barom. 14.2 ccm Stickstoff.

Um die Substanz auf ihre Reinheit zu prüfen, wurde dieselbe im Vacuum bei einem Drucke von 20 mm nochmals der Destillation unterworfen und die hierbei übergehende erste Hälfte analysirt. Es ergaben hierbei:

IV. 0.3725 g Substanz 0.2257 g Wasser und 0.7470 g Kohlensäure.

	Gefunden				Berechnet für Base : Säure			
	I.	II.	III.	IV.	1 : 1	1 : 2	1 : 3	2 : 3
C	55.09	54.75	—	54.69	60.43	54.27	50.90	56.80 pCt.
N	8.46	8.21	7.94	—	10.07	7.03	5.40	8.28 »
H	6.75	—	—	6.73	6.47	6.53	6.56	6.50 »

Da der Siedepunkt dieser Verbindung ein auffallend niedriger ist, so erschien es nicht unwahrscheinlich, dass bei der Destillation eine Dissociation in die beiden Componenten stattfand, welche sich beim Abkühlen jedoch wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Dampfdichte des Körpers beim Siedepunkte des Thymols in einer Wasserstoffatmosphäre bestimmt. Ich erhielt hierbei folgende Resultate:

	Substanz	Temp.	Barom.-Druck	Volum
I.	0.0372 g	17°	747 mm	13.5 ccm
II.	0.0445 g	17°	747 mm	16 ccm

Gefundene Dichte		Berechnet für 2 Base + 3 Säure dissociirt	Berechnet für 2 Base + 3 Säure nicht dissociirt
I.	II.		
2.34	2.377	2.346	11.730 pCt.

Es findet demnach bei der Vergasung eine Dissociation in Base und Säure statt, woraus sich der auffallend niedrige Siedepunkt erklärt.

Picolin und Essigsäure.

Trocknes, bei 133—135° siedendes Picolin wurde mit Eisessig im Verhältniss von 2 : 3 Molekülen gemischt, wobei eine mässige Wärmeentwicklung eintrat.

Bei der Fractionirung ging zunächst ein sehr geringer Theil unter 145° über:

Dieser Antheil wurde wiederum fractionirt, und der bei 145 bis 148° destillirende Theil näher untersucht. Auch hier zeigte sich wie bei der entsprechenden Pyridinverbindung, dass bei wiederholter Destillation stets eine gewisse Zersetzung eintrat, so dass die Analysen nicht vollkommen scharf stimmen.

Bei der Analyse gaben:

I. 0.3437 g Substanz 22.5 ccm Stickstoff bei 6° C. und 738 mm Druck.
0.2713 g Substanz gaben 0.5982 g Kohlensäure und 0.1865 Wasser.

II. Nach nochmals wiederholter Destillation der Substanz gaben 0.2563 g 0.5687 g Kohlensäure und 0.1704 g Wasser.

Die Flüssigkeit wurde dann unter 20 mm Druck destillirt, bis die Hälfte übergegangen war, und das Destillat analysirt.

III. 0.2694 g Substanz gaben 0.5946 g Kohlensäure und 0.178 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $2(C_6H_7N) + 3(CH_3COOH)$
C	60.12	60.5	60.19	59.02 pCt.
H	7.63	7.3	7.34	7.1 »
N	7.72	—	—	7.65 »

Aber auch hier hat sich die analoge Verbindung wie beim Pyridin gebildet.

Triäthylamin und Essigsäure.

7.5 g Triäthylamin, bei 89° siedend, wurden mit 13.3 g Eisessig gemischt, wobei eine beträchtlich grössere Menge Wärmeentwicklung eintrat als beim Pyridin und Picolin.

Die Mischung wurde fractionirt und das Destillat in 3 Fractionen gesammelt, von welchen die erste unter 150° C. übergehend 1—8 g wog und hauptsächlich aus Triäthylamin bestand. Die zweite und die dritte Fraction, bei 150—160° resp. 162—165° übergehend, wurden von Neuem fractionirt, wobei unter 160° 4 g und zwischen 162—165° übergehend 13.4 g erhalten wurden. Diese letzte Fraction wurde nochmals destillirt, wobei eine der Hauptmenge nach bei 162° siedende Fraction gewonnen wurde, deren Gewicht 12 g betrug.

Die so erhaltene Verbindung war eine dicke Flüssigkeit, die nach Essigsäure roch. Sie war in Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich und reagirte besonders bei Anwesenheit von Wasser sauer. Durch Kali wurde sie unter Freiwerden von Triäthylamin leicht zersetzt.

Analyse:

I. 0.4002 g gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 10° und 755 mm Druck.
II. 0.2403 g gaben 0.441 g Kohlensäure und 0.2037 g Wasser.
III. 0.2872 g gaben 0.5271 g Kohlensäure und 0.2445 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für 1 Mol. Base : 4 Mol. Säure
H	—	9.4	9.45	9.09 pCt.
C	—	50.05	50.05	49.26 »
N	4.598	—	—	4.1 »

Nach den Analysen liegt demnach eine Verbindung von 1. Mol. Triäthylamin mit 4 Mol. Essigsäure vor.

Bestimmung der Essigsäure: 0.6644 g der Substanz wurden mit Pottaschelösung gekocht, wobei sich das Amin mit den Wasserdämpfen verflüchtigte. Es wurde dann die alkalische Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die Essigsäure mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Aetznatronlösung von bekannter Stärke unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator titrirt. Es wurden zu diesem Zwecke 20 ccm normal Natronlösung mit 180 ccm Wasser verdünnt, und von dieser Lösung erforderte das Destillat 76 ccm zum Neutralisiren, während eine gleiche Menge destillirten Wassers 1 g des Alkalis erforderte, bis der Indicator die Farbe änderte.

Gefunden	Ber. für 1 Mol. Base : 4 Mol. Säure
68.7	70.38 pCt.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde wiederum in einer Wasserstoffatmosphäre beim Siedepunkt des Thymols vorgenommen. Dieselbe ergab:

	Substanz	Temp.	Barom.-Temp.	Volum
I.	0.0213 g	18°	750 mm	7.9 ccm
II.	0.0295 g	18.5°	748 mm	11.05 ccm

Gefunden		Berechnet für 1 Base + 4 Säure dissociirt	Berechnet für 1 Base + 4 Säure nicht dissociirt
I.	II.		
2.3066	2.2957	2.36	11.8 pCt.

Also auch hier tritt bei der Destillation eine Dissociation ein.

Pyridin und Ameisensäure.

Das zu diesem Versuche verwandte Pyridin war durch sorgfältige Fractionirung mit Hülfe eines Linnemann'schen Aufsatzes gewonnen und siedete constant zwischen 117—119°. 25 g desselben wurden mit 44 g Ameisensäure gemischt, wobei eine beträchtliche Wärmeentwicklung eintrat. Diese Mischung wurde destillirt und in 3 Fractionen aufgefangen:

I. Fraction 145—150° . . . . 42.2 g wiegend.
II. » 150—155° . . . . 22.5 g »
III. » 155—158° . . . . 2.6 g »

Vor der II. Fraction ging die Hauptmenge zwischen 150—151° über. Die ersten zwei Fractionen wurden dann mit Anwendung eines Kugelaufsatzes sorgfältig von Neuem fractionirt.

Unter 145° gingen 7.7 g über, zwischen 145—147° 2.5 g, zwischen 147—151° 4.4 g und zwischen 151° und 154° 4.6 g.

Die Fraction 147—151° wurde nochmals fractionirt, und die zwischen 148—150° siedende Menge, deren Gewicht 25.6 g betrug, der näheren Untersuchung unterworfen.

Diese Flüssigkeit wurde nochmals destillirt; allein es war kein Product von constanterem Siedepunkte zu erlangen, da sich die Flüssigkeit bei der Destillation stets etwas zersetzte.

0.3898 g dieses Körpers gaben bei der Verbrennung 0.2086 g Wasser und 0.6579 g Kohlensäure.

	Gefunden
C	46.03 pCt.
H	5.94 »

Die Flüssigkeit wurde dann unter 20 mm Druck fractionirt. Ein wenig ging hierbei unter 60° über, der grössere Theil aber bei 66°. Dieser Antheil wurde nochmals im Vacuum destillirt und ging jetzt fast vollständig wiederum bei 66° über. Die Analysen ergaben:

I. 0.3521 g Substanz gaben 0.1707 g Wasser und 0.5905 g Kohlensäure.
II. 0.3064 g Substanz gaben 0.1434 g Wasser und 0.51 g Kohlensäure.
III. 0.3966 g Substanz gaben 23.9 ccm Stickstoff bei 10° und 755.5 mm Druck.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für 1 Mol. Base : 3 Mol. Säure
H	5.94	5.38	5.2	—	5.07 pCt.
C	46.03	45.73	45.39	—	44.24 »
N	—	—	—	7.14	6.45 »

Die in der gleichen Weise wie bei den bereits beschriebenen Körpern ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergaben:

	Gew. d. Subst.	Temp.	Barom.-Druck	Volum
I.	0.0360 g	19° C.	747 mm	15.6 ccm
II.	0.0290 g	17° C.	748 mm	12.6 ccm

Gefunden		Berechnet für 1 Base + 3 Säure dissociirt	Berechnet für 1 Base + 3 Säure nicht dissociirt
I.	II.		
1.99	1.964	1.88	7.52 pCt.

Also auch hier tritt eine Dissociation ein.

Dieser Körper ist eine farblose Flüssigkeit, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether jedoch unlöslich ist und besonders in wässriger Lösung sauer reagirt.

Picolin und Ameisensäure.

Käufliches Picolin wurde mit einem Kugelaufsatz fractionirt und 15.9 g der bei 130—135° siedenden Fraction mit 23.4 g Ameisensäure gemischt. Bei der Destillation gingen nur wenige Tropfen unter 150° über, während zwischen 150—160° 23.7 g und zwischen 160—165° 11.4 g überdestillirten. Der grössere Theil siedete zwischen 159—160°.

Die letzten zwei Fractionen wurden wieder destillirt, wobei bis 155° 5.7 g, zwischen 155 und 160° 28.2 g übergingen.

Diese letzte Fraction wurde noch mehrmals destillirt; da sie jedoch in Folge von Zersetzung allmählich an Gewicht verlor, so schien es zwecklos, weiter zu fractioniren und es wurde deshalb die Fraction 156—159° analysirt.

I. 0.4557 g gaben 0.2540 g Wasser und 0.8060 g Kohlensäure.
II. 0.3670 g gaben 0.2097 g Wasser und 0.6498 g Kohlensäure.
III. 0.3110 g gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 15° C. und 750 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für 1 Base : 3 Säure
H	6.19	6.34	—	5.6 pCt.
C	48.24	48.28	—	46.75 »
N	—	—	6.97	6.06 »

Pyridin und Propionsäure.

10 g reines Pyridin wurden mit 36 g Propionsäure gemischt, wobei nur eine schwache Wärmeentwicklung eintrat.

Die Flüssigkeit wurde dann fractionirt und in 3 Theilen aufgefangen:

I. Fraction bis zu 145° = 3.3 g.
II. » 145—150° = 27 »
III. » 150—151° = 10.3 »

Fraction II und III wurden von Neuem fractionirt und hierbei 23 g einer bei 147—150° siedenden Flüssigkeit erhalten. Diese wurde wiederum fractionirt und die bei 148—150° siedende Fraction analysirt. Dieselbe stellte eine farblose Flüssigkeit dar, welche den Geruch ihrer beiden Bestandtheile besass und schwach sauer reagirte. Sie war in Wasser, sowie in Aether vollkommen löslich und wurde durch Alkalien zersetzt.

Die Analysen ergaben:

I. 0.2958 g gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 14° C. und 759 mm Druck.
II. 0.4966 g gaben 19.8 ccm Stickstoff bei 15° C. und 757.5 mm Druck.
III. 0.3604 g gaben 0.2580 g Wasser und 0.7395 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für 1 Base : 3 Säure
C	—	—	55.9	55.8 pCt.
H	—	—	7.95	7.64 »
N	4.67	4.64	—	4.65 »

Die Dampfdichte wurde in einer Wasserstoffatmosphäre bei dem Siedepunkte des Thymols bestimmt.

Gew. d. Subst.	Temp.	Barom.-Druck	Volum
0.0392 g	18° C.	750 mm	12.88 ccm

Gefunden	Berechnet für 1 Base + 3 Säure dissociirt	Berechnet für 1 Base + 3 Säure nicht dissociirt
2.6	2.6	10.4 pCt.

Wie in allen beschriebenen Fällen findet demnach auch hier bei der Vergasung eine Zerlegung in die Componenten statt.

Aus meinen Versuchen folgt demnach, dass Pyridin, Picolin und Triäthylamin sich mit den Säuren der Essigsäurereihe zu bestimmten Verbindungen vereinigen. Dieselben bilden Flüssigkeiten vom constanten Siedepunkte, jedoch ist die Destillation derselben keine normale, da bei der Vergasung Dissociation eintritt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

247. S. Reformatsky: Zur Kenntniss der Trimethylessigsäure.

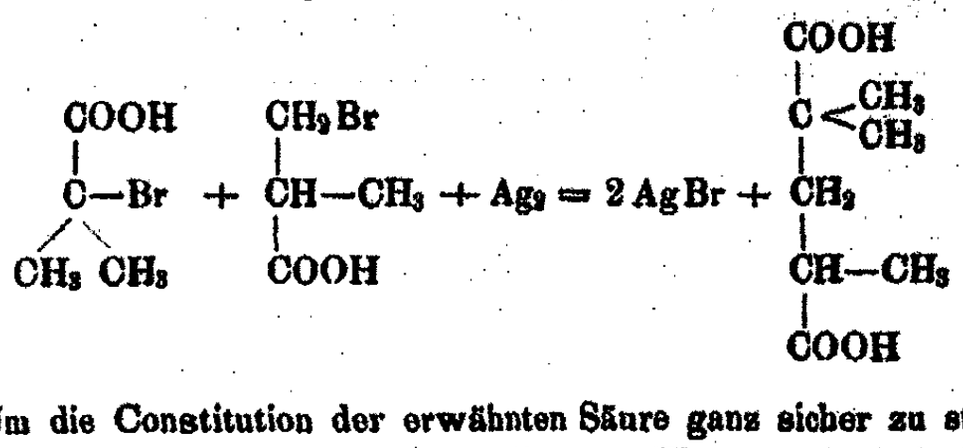
(Eingegangen am 24. Mai.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer und K. Auwers[1]) gezeigt, dass die beiden isomeren Säuren von der Formel $C_8H_{14}O_4$, welche Hell[2]) bei der Einwirkung von molecularem Silber auf α-Bromisobuttersäureester erhalten hatte, verschiedene Structur besitzen. Während die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure als Tetramethylbernsteinsäure erkannt wurde, ergab sich für die nicht flüchtige Säure mit hoher Wahrscheinlichkeit die Constitution einer α-Trimethylglutarsäure. Die erstere Verbindung ist das normale Product der erwähnten Reaction, aber auch die Entstehung der isomeren Säure lässt sich unschwer begreifen. Hell hat nämlich nachgewiesen, dass bei jenem Process ein Theil der α-Bromisobuttersäure in Methakrylsäure und Bromwasserstoff zerfällt, welche ihrerseits nach den Versuchen von Fittig und Engelhorn[3]) sich zu β-Bromisobuttersäure vereinigen. Neben der α-Bromisobuttersäure wird also bei der Reaction auch die β-Verbindung zugegen sein; ein Gemisch beider

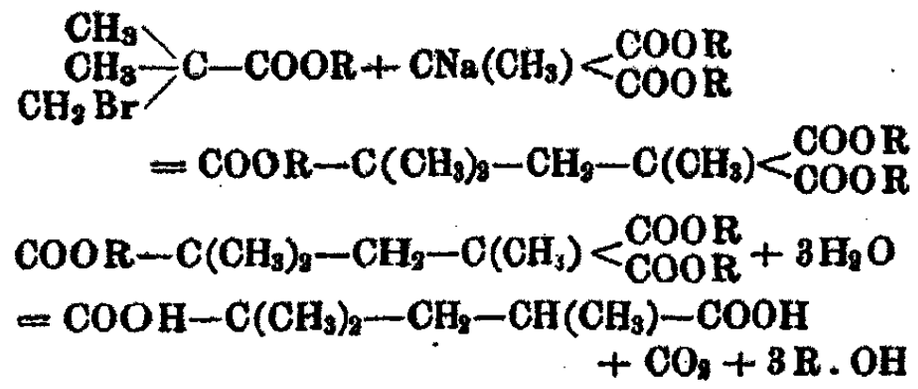
---

[1]) Diese Berichte XXIII, 293.
[2]) Diese Berichte X, 2229.
[3]) Ann. Chem. Pharm., 200, 65.

Säuren wird aber bei der Behandlung mit Silber α-Trimethylglutarsäure liefern, wie es folgende Gleichung ausdrückt:



Um die Constitution der erwähnten Säure ganz sicher zu stellen, schien es erwünscht, dieselbe auf directem Wege synthetisch darzustellen. Für eine solche Synthese der α-Trimethylglutarsäure konnte die Einwirkung von Monobromtrimethylessigsäureester auf Natriummonomethylmalonsäureester geeignet erscheinen, da der so entstandene Tricarbonsäureester durch Verseifung und Abspaltung von 1 Molekül Kohlensäure die gewünschte Säure liefern soll:



Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer und im Einverständniss mit Hrn. Prof. Hell, welcher gleichfalls mit dem Studium der Trimethylessigsäure beschäftigt war, habe ich versucht, die skizzirte Synthese durchzuführen.

Meine erste Aufgabe war, die noch nicht bekannte Monobromtrimethylessigsäure darzustellen. Hierbei stellte sich indessen heraus, dass die Trimethylessigsäure überhaupt nicht ohne Zersetzung bromirbar ist. Dies Resultat erscheint von Interesse in Rücksicht auf die wichtigen Untersuchungen über die Structurbestimmung aliphatischer Säuren durch Bromirung, mit welchen Auwers und seine Mitarbeiter zur Zeit im hiesigen Laboratorium beschäftigt sind. Zwar musste man vermuthen, dass die Bromirung weit schwieriger von Statten gehen werde, als bei Säuren, welche α-Wasserstoffatome enthalten. Dass sie aber überhaupt nicht ohne Kohlensäureabspaltung erfolge, war nicht vorauszusehen, lässt aber die Bromirung als eine Methode für Ermittlung von α-Wasserstoffatomen in besonders günstigem Lichte erscheinen.

Die Aufgabe, welche ich mir bei dieser Untersuchung gestellt hatte, konnte so noch nicht erreicht werden. Aber das Ergebniss der Versuche über die Bromirung der Trimethylessigsäure möchte ich im Folgenden kurz mittheilen.

Die Trimethylessigsäure wurde nach der Methode von Friedel und Silva[1]) in folgender Weise gewonnen.

20 g Pinakonhydrat wurden unter Erwärmen in etwa 100 cbm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung am Rückflusskühler 1—1½ Stunden im schwachen Sieden erhalten. Hierbei sammelte sich das gebildete Pinakolin als ein gelbliches Oel an der Oberfläche. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurden sofort 35 g gepulvertes Kaliumbichromat und 60 g mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnter concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt. Die Oxydation begann sofort, was sich durch Veränderung der Farbe der Lösung, sowie durch die Entwickelung von Kohlensäure zu erkennen gab. Das Gemisch wurde unter Rückfluss 3—5 Stunden zum schwachen Sieden erwärmt, darauf die grüne Flüssigkeit mit dem halben Volumen Wasser versetzt und das Oxydationsproduct so lange destillirt, bis die Schwefelsäure zu verdampfen begann. Das Destillat wurde mit Soda gesättigt und nachher mit Aether extrahirt, welcher jedesmal eine kleine Menge (etwa 2 g) nicht oxydirten Pinakolins aufnahm. Die alkalische Lösung wurde nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Auf diese Weise erhielt ich 5—6 g roher Trimethylessigsäure, welche ich zunächst für die Versuche als rein genug erachtete und daher der Bromirung unterwarf.

Bromirungs-Versuche.

Versuch I. Die Bromirung wurde nach Volhard[2]) ausgeführt.

Zu einem Gemisch von 5 g Trimethylessigsäure mit 0.6 g rothen Phosphors liess man 12 g Brom hinzutropfen. Am Anfang war eine heftige, von Feuererscheinung begleitete Einwirkung wahrnehmbar; gegen Schluss war die Reaction schwächer. Das Gemisch wurde darauf 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Brom verschwunden war. Sodann wurde der Inhalt des Kolbens vorsichtig in absoluten Alkohol eingetragen. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein dunkelbraunes Oel ab, welches mit Soda gewaschen, getrennt und über Calciumchlorid getrocknet wurde. Bei der Destillation ging der grösste Theil zwischen 125°—158° über, wobei Entwickelung von Bromwasserstoff stattfand.

---

[1]) Compt. rend. 1873, 48.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 243, 170.

Eine Bestimmung des Bromgehalts dieser Fraction lieferte folgendes Resultat:

0.2805 g Substanz gaben 0.1608 g Bromsilber = 24.38 pCt. Brom.

Das erhaltene Product erinnerte in seinen Eigenschaften, zumal dem Geruche, so sehr an gebromten Essigäther, dass der Verdacht nahe lag, die angewandte Trimethylessigsäure sei mit Essigsäure verunreinigt gewesen. Dies war in der That der Fall. Während ich nämlich mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien die Arbeit von Glücksmann[1]) über die Oxydation des Pinakolins, welcher zeigte, dass dabei Trimethylbrenztraubensäure, Essigsäure und Trimethylessigsäure entsteht. Es musste also zunächst die rohe Trimethylessigsäure gereinigt werden. Das geschah durch Fractioniren. Ich gewann dieselbe in Gestalt eines bei 155°—163° übergehenden Liquidums, welches bei Zimmertemperatur grösstentheils zu Krystallen erstarrte.

Um festzustellen, dass die erhaltene Säure wirklich Trimethylessigsäure war, habe ich deren Silbersalz analysirt. Dasselbe wurde durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt und krystallisirte beim Erkalten der heissen Lösung in dünnen, glänzenden Blättchen.

0.2570 g Silbersalz gaben 0.1320 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9O_2Ag$
Ag	51.36	51.67 pCt.

Die so erhaltene Säure setzte der Einwirkung von Brom den grössten Widerstand entgegen. Beim Bromiren mit Phosphor und Brom nach der Volhard'schen Methode und Eintragen des Productes in Alkohol gewann ich ein Oel, das zum grössten Theil aus Trimethylessigester bestand, ausserdem waren inconstant siedende Producte entstanden, welche theils niedriger theils höher kochten, keinenfalls aber gebromten Trimethylessigester enthielten. Denn die kleinen Mengen höher siedender bromhaltiger Producte waren überhaupt keine Ester, sondern gebromte Kohlenwasserstoffe, da sie bei dem Versuche, sie durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure zu verseifen, keine organische Säure lieferten.

Da bei allen Versuchen die Reaction complicirt verlaufen war, habe ich, um nicht mit Brom und Phosphor zu arbeiten, das reine Chlorid der Trimethylessigsäure dargestellt und zu bromiren versucht. Das Chlorid $(CH_3)_3-C-COCl$ bereitete ich mir aus der reinen Säure mittelst Phosphortrichlorid. Es siedete bei 100°—110°.

Zu 3.3 g des Chlorids wurden 4.7 g Brom hinzugefügt, wobei eine schwache Entwickelung von Bromwasserstoff stattfand. Die Mischung wurde zunächst 4 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. X, 770.

Da das Brom noch nicht völlig verbraucht war, wurde die Röhre weitere 3 Stunden auf 115° erwärmt; indessen war auch jetzt noch nicht alles Brom verschwunden. Die Röhre wurde geöffnet — wobei eine starke Entwickelung von Bromwasserstoff erfolgte —, wieder zugeschmolzen und nochmals 5 Stunden lang auf 135° erhitzt. Der Inhalt der Röhre hatte sich jetzt gebräunt, und freies Brom war nicht mehr wahrzunehmen. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und mit Sodalösung gewaschen; dabei ging ein Theil in Lösung, während etwa zwei Drittel ungelöst blieben. Dieser letztere Antheil wurde nach sorgfältiger Trocknung der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Substanz grösstentheils zwischen 130°—150° überdestillirte. Das Product war wiederum eine Mischung von gebromten Kohlenwasserstoffen, da es weder für sich in Alkalien löslich war, noch beim Verseifen mit Bromwasserstoffsäure eine organische Säure lieferte.

Das in der Soda aufgelöste Product wurde durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Geruche zu urtheilen, konnte man diese Substanz als Trimethylessigsäure ansprechen, doch enthielt sie ein wenig eines bromhaltigen Oeles beigemengt. Eine Bestimmung des Bromgehalts ergab folgendes Resultat:

0.2105 g Substanz gaben 0.0109 g Bromsilber = 2.13 pCt. Brom.

Aus diesen Versuchen folgt, dass weder die Trimethylessigsäure, noch ihr Chlorid unter den beschriebenen Bedingungen durch Brom in Substitutionsproducte übergeführt werden können. Die Säure zerfällt direct — das Chlorid in nicht glatter Weise — unter Abspaltung kohlenstoffhaltiger Reste, in Kohlenwasserstoff — vermuthlich Butylen bezw. Homologe — welche als Bromverbindungen gefunden werden. Weitere Untersuchungen werden zu entscheiden haben, ob, wie es wahrscheinlich ist, alle Säuren, welche kein α-Wasserstoffatom enthalten, sich ähnlich verhalten. Die zweite bisher in dieser Richtung untersuchte Säure, die Tetramethylbernsteinsäure, hat sich bekanntlich auch als nicht bromirbar erwiesen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

248. K. Auwers und Louis L. Jackson: Ueber Structurbestimmung aliphatischer Säuren und die sogenannte »dynamische Isomerie«.

(I. Mittheilung.)

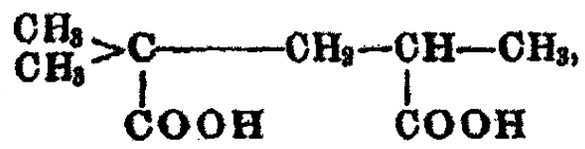
(Eingegangen am 24. Mai.)

Einleitung.

Wenn die nachstehende Arbeit bereits jetzt zur Veröffentlichung gelangt, obwohl dieselbe noch in manchen Punkten der Vervollständigung und weiteren Ausarbeitung bedarf, so geschieht dies einmal deswegen, weil der Eine von uns (L. J.) durch seinen Weggang von Heidelberg an weiterer Mitarbeit verhindert ist, dann aber auch, weil diese Arbeit bestimmt ist, den ersten Theil einer umfassenderen Versuchsreihe zu bilden, und es zweckmässig erscheint, bereits jetzt die leitenden Gesichtspunkte und die äusseren Grenzen der begonnenen Untersuchung darzulegen.

Vor kurzem haben V. Meyer und Auwers[1]) gezeigt, dass von den beiden Säuren, welche bei der Einwirkung feinvertheilten Silbers auf α-Bromisobuttersäure entstehen, die eine das zu erwartende normale Reactionsproduct, die Tetramethylbernsteinsäure,

darstellt, während der anderen Säure die Constitution einer Trimethylglutarsäure,



zukommt. Bei der Untersuchung dieser Säuren hatte es sich herausgestellt, dass beide, zumal jedoch die Tetramethylbernsteinsäure, eine viel grössere Neigung zur Anhydridbildung zeigen, als dies bei den Stammsubstanzen, der Bernsteinsäure und der Glutarsäure, der Fall ist. Es erschien wünschenswerth, zu prüfen, ob diese Erscheinung eine allgemeine ist, d. h. ob regelmässig der Eintritt von Alkylgruppen in das Molekül einer Säure die Anhydridbildung erleichtert, eine Vermuthung, die um so wahrscheinlicher war, als bereits Anschütz[2]) auf ganz ähnliche Verhältnisse in der Fumar-Maleïnsäure-Reihe aufmerksam gemacht hatte[3]).

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 293.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 254, 179.

[3]) Nachträglich ist noch zu erwähnen, dass bereits vor einigen Jahren Gabriel (diese Berichte XIX, 2366 und XX, 1199) eine interessante, hier-

Am nächsten lag eine Vergleichung sämmtlicher methylirter Bernsteinsäuren, und da eine Trimethylbernsteinsäure nicht bekannt war, so sollte zunächst versucht werden, zur Vervollständigung der Reihe methylirter Bernsteinsäuren diese Substanz darzustellen.

Inzwischen hat auch C. A. Bischoff[1]) interessante Mittheilungen über die Anhydridbildung substituirter Bernsteinsäuren gemacht.

Zur Gewinnung der Trimethylbernsteinsäure wurde die von Bischoff[2]) für die Darstellung alkylirter Bernsteinsäuren empfohlene Methode angewandt, indem man α-Bromisobuttersäureester auf Natriummethylmalonsäureester einwirken liess und den entstandenen Tricarbonsäureester mit Schwefelsäure verseifte:

$$CH_3-CNa<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + (CH_3)_2CBr-CO_2C_2H_5$$

$$= \begin{matrix}CH_3-C=(CO_2C_2H_5)_2\\ \quad\quad\quad |\\ (CH_3)_2=C-CO_2C_2H_5\end{matrix} + NaBr.$$

$$\begin{matrix}CH_3-C=(CO_2C_2H_5)_2\\ \quad\quad\quad |\\ (CH_3)_2=C-CO_2C_2H_5\end{matrix} + 3H_2O = \begin{matrix}CH_3-CH-CO_2H\\ \quad\quad\quad |\\ (CH_3)_2=C-CO_2H\end{matrix} + CO_2 + 3C_2H_5.OH.$$

Auf diese Weise wurde neben geringeren Mengen höher schmelzender Producte eine gut krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 105° bis 106° gewonnen, welche in der That die empirische Zusammensetzung einer Trimethylbernsteinsäure besitzt. Ganz neuerdings haben auch Bischoff und Mintz[3]) dieselbe Säure dargestellt (Schmp. 105°), einmal, indem sie den gleichen Weg einschlugen, ein zweites Mal, indem sie zunächst α-Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester einwirken liessen und darauf das Reactionsproduct methylirten. Gemäss ihrer Entstehungsweise bezeichnen die genannten Forscher die neue Säure als Trimethylbernsteinsäure.

---

her gehörige Beobachtung gemacht hat. Während die Homo-*o*-phtalsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, keine besondere Neigung zur Anhydridbildung zeigt, besitzt die dimethylirte Säure $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2-CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ diese Eigenschaft in hohem Maasse, denn ihr Anhydrid entsteht sogar bei der Spaltung von Dimethylhomo-*o*-phtalimid mit Salzsäure bei hoher Temperatur, also in einer heissen wässrigen Flüssigkeit. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der Tetramethylbernsteinsäure, deren Ester bei der Verseifung mit wässriger Bromwasserstoffsäure gleichfalls grosse Mengen von Anhydrid liefern.

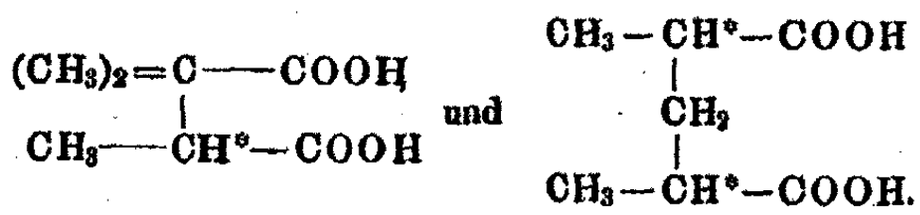
[1]) Diese Berichte XXIII, 620, 656.

[2]) Vergl. besonders diese Berichte XXI, 2094 und XXIII, 631.

[3]) Diese Berichte XXII, 3179 und XXIII, 649.

Auf Grund einer näheren Untersuchung dieser Substanz sind wir indessen zu der Ueberzeugung gelangt, dass die fragliche Säure nicht die eben angegebene Constitution besitzt, sondern vielmehr als symmetrische Dimethylglutarsäure aufzufassen ist.

Hierfür spricht in erster Linie das Verhalten der Säure gegen Brom. Wie früher berichtet, lassen sich die Tetramethylbernsteinsäure und die Trimethylessigsäure[1]) nach der Hell-Volhard-Zelinsky-schen Methode nicht in bromirte Säuren überführen, weil diese beiden Säuren kein Wasserstoffatom in α-Stellung zu einer Carboxylgruppe besitzen, nach den bisher vorliegenden Erfahrungen aber nur solche Wasserstoffatome mit Hülfe der genannten Methode durch Brom ersetzt werden können. Im Einklang mit dieser Annahme lieferte dagegen die Trimethylglutarsäure glatt ein Monobromderivat. Wendet man diese Regel auf den vorliegenden Fall an, so ist ersichtlich, dass man von einer Trimethylbernsteinsäure nur ein Monobromderivat, von einer symmetrischen Dimethylglutarsäure dagegen ein Dibromderivat erwarten darf:



Behandelt man nun die fragliche Säure auf die angegebene Weise, so erhält man ohne Schwierigkeit das Anhydrid eines Dibromsubstitutionsproductes, eine Thatsache, die sich nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nur unter Zugrundelegung der zweiten Formel für die Säure erklären lässt. Beiläufig sei bemerkt, dass der Verlauf der Reaction gleichzeitig einen neuen Beleg für die Erleichterung der Anhydridbildung durch Eintritt von Alkylgruppen erbringt, denn unter denselben Umständen verläuft die Bromirung der Glutarsäure, wie weiter unten gezeigt wird, ohne gleichzeitige Anhydrisirung.

Ein weiteres gewichtiges Argument zu Gunsten unserer Auffassung der Säure erblicken wir in dem Werthe, welcher für das elektrische Leitvermögen der Säure gefunden worden ist. Hr. Prof. Ostwald hatte die Güte, die betreffenden Messungen durch Hrn. Bader ausführen zu lassen, wofür wir den genannten Herren unseren besten Dank aussprechen. Bekanntlich ist festgestellt worden, dass ausnahmslos die zahlreichen daraufhin untersuchten alkylirten Bernstein-

[1]) Reformatzky, diese Berichte XXIII, 295. Vgl. die vorstehende Abhandlung.

säuren ein höheres elektrisches Leitvermögen besitzen als die Bernsteinsäure selbst, und zwar bilden Monomethyl-, Dimethyl- und Tetramethylbernsteinsäure in dieser Beziehung eine aufsteigende Reihe[1]). Für eine Trimethylbernsteinsäure musste man hiernach ein elektrisches Leitvermögen erwarten, welches etwa viermal so gross wäre als das der Bernsteinsäure; thatsächlich bleibt jedoch die Leitfähigkeit der fraglichen Säure noch hinter dem Werth für die Bernsteinsäure zurück. Die Säure kann mithin auch aus diesem Grunde nicht als alkylirte Bernsteinsäure aufgefasst werden.

War die von uns erhaltene Säure wirklich symmetrische Dimethylglutarsäure, so musste sie mit einer der beiden Säuren identisch sein, welche Zelinsky[2]) durch Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumcyanpropionsäureester und Verseifung des Reactionsproductes erhalten hat. Diese beiden Säuren schmelzen bei 102°—104° bezw. 128°; ersterer Schmelzpunkt liegt dem von uns beobachteten — 105°—106° — sehr nahe. Hr. Zelinsky hatte die Freundlichkeit, eine ihm übersandte Probe unserer Säure — leider stand uns für dieselbe kein vollkommen reines Material mehr zur Verfügung — mit seinen Säuren zu vergleichen und theilte uns mit, dass sich unsere Säure aus Benzol in denselben Blättchen ausscheidet, welche für die niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure charakteristisch sind; sowie dass sich überhaupt die Probe in allen Stücken verhält, wie niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure, der noch etwas von der hochschmelzenden isomeren Säure beigemengt ist. Voraussichtlich stellten daher die oben erwähnten höher schmelzenden Nebenproducte diese letztere Säure dar.

Könnte man angesichts der kleinen Differenz in den Schmelzpunkten beider Säuren noch Zweifel an ihrer Identität hegen, so werden dieselben völlig gehoben durch eine Vergleichung des elektrischen Leitvermögens beider Säuren. Der Werth der Constante K beträgt nämlich — nach gefälliger Privatmittheilung des Hrn. Zelinsky — für seine Säure vom Schmelzpunkt 102°—103° K = 0.0055[3]), während Hr. Bader für zwei verschiedene Proben unserer Säure die Werthe K = 0.00505 und K = 0.00543 fand.

Nach alledem halten wir die Structur unserer Säure und ihre Identität mit der Zelinsky'schen symmetrischen *αα*-Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102°—103° für erwiesen.

---

[1]) Vgl. C. A. Bischoff, diese Berichte XXII, 1821; K. Auwers und V. Meyer, ibd. XXIII, 302. — Vgl. auch die soeben erschienene Arbeit von Bethmann, Zeitschr. für physiol. Chem. V, 403 ff.

[2]) Diese Berichte XXII, 2823.

[3]) Vgl. Bethmann, a. a. O. S. 406.

Bemerkt sei noch, dass Guthzeit und Dressel[1]) kürzlich eine Reihe symmetrischer Dialkylglutarsäuren aus alkylirten Dicarboxylglutarsäureestern dargestellt haben, darunter auch eine Dimethylglutarsäure, welche nach Angabe der genannten Forscher bei etwa 90° schmilzt. Guthzeit und Dressel heben selbst hervor, dass der unscharfe Schmelzpunkt dieser sowie der anderen von ihnen gewonnenen Alkylglutarsäuren darauf hinweist, dass in diesen Producten Gemenge von je zwei stereochemisch-isomeren Säuren vorliegen. So wird denn auch voraussichtlich die erwähnte Dimethylglutarsäure keine neue Säure darstellen, sondern sich bei weiterer Reinigung gleichfalls als identisch mit der Zelinsky'schen Säure vom Schmelzpunkt 102°—104° erweisen.

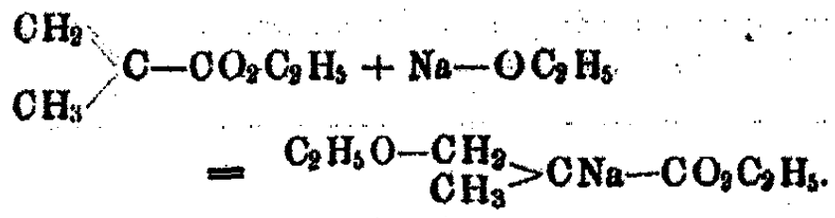
Die Bildung einer Dimethylglutarsäure an Stelle der erwarteten Trimethylbernsteinsäure erinnert naturgemäss an die Entstehung der Trimethylglutarsäure neben Tetramethylbernsteinsäure bei der Einwirkung von molecularem Silber auf α-Bromisobuttersäure. Indessen liegen doch die Verhältnisse in beiden Fällen wesentlich anders. Zur Erklärung der letzterwähnten Reaction wurde angenommen, dass sich zunächst, wie Hell[2]) dies thatsächlich nachgewiesen hat, ein Theil des α-Bromisobuttersäureesters durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Methakrylsäureester verwandelt, der alsdann mit den Elementen der Bromwasserstoffsäure zu β-Bromisobuttersäureester zusammentritt[3]). Durch das metallische Silber werden alsdann die beiden verschiedenen Bromisobuttersäureester zu Trimethylglutarsäureester verbunden.

Auch bei der vorliegenden Reaction wird vermuthlich zunächst der α-Bromisobuttersäureester durch Entziehung der Elemente der Bromwasserstoffsäure in Methakrylsäureester übergeführt, eine Umwandlung, die sich hier in einer alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit offenbar noch leichter vollziehen wird, als in dem anderen Falle. Ueber die weiteren Phasen der Reaction kann zur Zeit, bevor nähere Untersuchungen hierüber angestellt sind, nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Indessen möge daran erinnert werden, dass nach Versuchen von Purdie[4]), die von A. v. Baeyer[5]) bestätigt worden sind, alkoholhaltiges Natriumalkoholat sich mit grosser Leichtigkeit an Fumarsäureester anlagert. Nimmt man im vorliegenden Falle eine analoge Reaction an, so wird hierbei nach bekannten

---

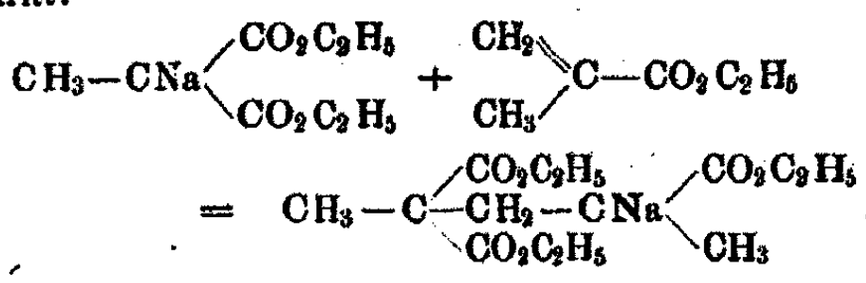
[1]) Ann. Chem. Pharm. 256, 171.
[2]) Diese Berichte XXIII, 298.
[3]) Fittig und Engelhorn, Ann. Chem. Pharm. 200, 65.
[4]) Journ. Chem. Soc. 1881, 344; 1885, November.
[5]) Diese Berichte XVIII, 3456.

Gesetzmässigkeiten Natrium-β-äthoxylisobuttersäureester gebildet werden:



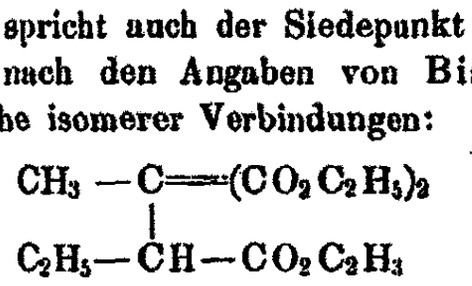
Condensirt sich dann diese Verbindung mit dem Malonsäureester unter Austritt von Alkohol, bezw. Natriumalkoholat, so entsteht ein Tricarbonsäureester, der bei seiner Verseifung Dimethylglutarsäure liefern wird.

Es erscheint indessen nicht ausgeschlossen, ja, vielleicht sogar wahrscheinlicher, dass dieser Tricarbonsäureester ohne die vorhergehende Bildung von β-Aethoxylisobuttersäureester entsteht, indem nämlich an Stelle von Natriumalkoholat direct ein Molekül Natriummethylmalonsäureester mit einem Molekül Methakrylsäureester zusammentritt:

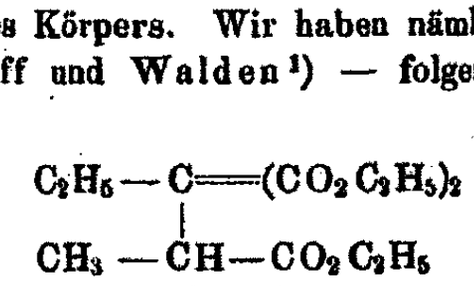


Durch überschüssigen Alkohol, bezw. Wasser würde dann aus dieser Natriumverbindung der freie Ester abgeschieden werden.

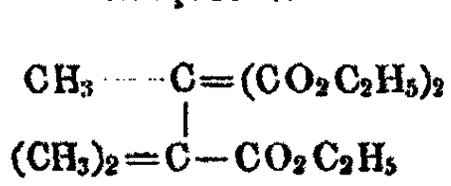
Dass die Bildung der Dimethylglutarsäure an Stelle der Trimethylbernsteinsäure nicht etwa erst durch eine Umlagerung bei der Verseifung des Tricarbonsäureesters bewirkt wird, sondern bereits dieser Ester nicht die von Bischoff angenommene Constitution besitzt, dafür spricht auch der Siedepunkt dieses Körpers. Wir haben nämlich — nach den Angaben von Bischoff und Walden[1]) — folgende Reihe isomerer Verbindungen:



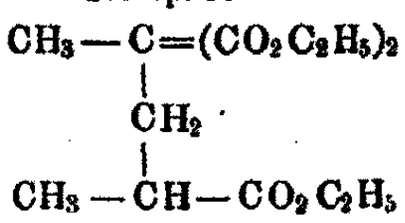
Methylbutenyltricarbonsäureester; Siedep. 281°.S.



Aethylpropenyltricarbonsäureester; Siedep. 282°.S.



oder



Methylisobutenyltricarbonsäureester; Siedep. 284°.3.

[1]) Diese Berichte XXIII, 660.

Wäre der fragliche Ester wirklich Methylisobutenyltricarbonsäureester, so hätten wir hier den merkwürdigen Fall, dass die Verbindung, welche die meisten Methylgruppen enthält, den höchsten Siedepunkt besitzt, während bekanntlich die allgemeine Regel gilt, dass Anhäufung von Methylgruppen den Siedepunkt erniedrigt. Diese Anomalie verschwindet, wenn man dem Ester die zweite Formel ertheilt.

Das Ergebniss der vorliegenden Arbeit regt in mehrfacher Beziehung zu weiteren Untersuchungen an.

In erster Linie handelt es sich natürlich darum, den Verlauf der erwähnten abnormen Reaction aufzuklären und die Bedingungen festzustellen, unter welchen eine derartige Umwandlung, speciell des α-Bromisobuttersäureesters, eintritt. Dass dieselbe keineswegs regelmässig stattfindet, zeigt die Synthese der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, welche nach den Versuchen von **Lenckart**[1]) sich in glatter Weise vollzieht, wenn man α-Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester einwirken lässt und den entstandenen Tricarbonsäureester verseift. Es ist bemerkenswerth, dass in diesem Falle der bromirte Ester auf die Natriumverbindung des *nicht* substituirten Malonsäureesters einwirkt, und es erscheint wohl möglich, dass das Natriumatom desselben ein etwas anderes Verhalten zeigt als in der Natriumverbindung eines alkylirten Malonsäureesters. Des Weiteren ist zu untersuchen, ob solche abnormen Reactionen nur bei Substanzen mit tertiären Bromatomen, $\overset{X}{\underset{Y}{>}}CBr-Z$, eintreten, oder ob auch Säureester mit secundären Bromatomen, $X-CHBr-Z$, hierzu befähigt sind. Endlich müssen diese Untersuchungen auch auf alle diejenigen Reactionen ausgedehnt werden, welche der Malonestersynthese verwandt sind, d. h. bei denen die Natriumverbindung eines Säureesters mit dem Ester einer Halogenfettsäure in Wechselwirkung tritt.

Ein besonderes Interesse gewinnen diese Fragen augenblicklich in Hinblick auf jüngst veröffentlichte stereochemische Forschungen.

Schon seit geraumer Zeit erregt die Frage nach dem Grunde der Isomerie der mehrfach alkylirten Bernsteinsäuren und ähnlicher Säuren das lebhafteste Interesse der Chemiker, zumal seitdem in letzter Zeit durch die erfolgreichen Arbeiten verschiedener Forscher, in erster Linie von **C. A. Bischoff** und **N. Zelinsky**, eine grosse Anzahl dieser Verbindungen dargestellt worden sind, und man die Allgemeinheit dieser Erscheinung, auch bei den Homologen der Bernsteinsäure, erkannt hat. Wenn auch die **van't Hoff-Le Bel**'sche Theorie eine Erklärung dieser merkwürdigen Isomerien zulässt, indem man annehmen kann, dass die Glieder eines jeden dieser Paare isomerer Körper zu einander in demselben Verhältniss wie inactive Weinsäure

[1]) Diese Berichte XVIII, 2349.

und Traubensäure zu einander stehen, so fehlt es doch nicht an gewichtigen Bedenken gegen diese Auffassung; jedenfalls wird der Beweis für diese Annahme erst mit der Zerlegung irgend einer dieser Säuren in zwei optisch active Componenten erbracht sein. Dieser Versuch ist bis jetzt erst in einem Falle von Bischoff und Walden[1]) unternommen worden, hat jedoch bisher nicht zu dem gewünschten Ziele geführt.

Ganz neuerdings sind nun aber von Bischoff[2]) eine Reihe sehr interessanter Untersuchungen veröffentlicht worden, denen zu Folge dieser Forscher neben jenen bekannten Isomerien neue, ganz eigenartige Isomeriefälle bei substituirten Bernsteinsäuren aufgefunden hat. Es handelt sich hier zunächst um eine dritte symmetrische Diäthylbernsteinsäure, $C_2H_5-CH-CH-C_2H_5$ (CO$_2$H, CO$_2$H), zwei Aethyldimethylbernsteinsäuren, $C_2H_5-CH-C=(CH_3)_2$ (CO$_2$H, CO$_2$H), und zwei Benzyldimethylbernsteinsäuren, $C_7H_7-CH-C=(CH_3)_2$ (CO$_2$H, CO$_2$H). Alle diese Verbindungen sind optisch inactiv; die van't Hoff-Le Bel'sche Theorie lässt aber nur zwei inactive Säuren der ersten Formel erwarten, und nur eine einzige inactive Modification der letztgenannten Säuren, da diese nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, also Inactivität durch intramoleculare Compensation ausgeschlossen ist. Zur Erklärung dieser Isomerien nimmt daher Bischoff eine neue, von ihm näher erläuterte Art räumlicher Isomerie, die »dynamische Isomerie«, an.

Die Angaben Bischoff's verdienen höchstes Interesse, indessen will uns doch scheinen, dass zur Zeit die Grundlage dieser neuen Isomerie noch der nöthigen Sicherheit entbehre. Soweit nämlich ersichtlich, ist bis jetzt noch nicht der sichere Nachweis erbracht worden, dass die betreffenden Säuren wirklich Derivate der Bernsteinsäure sind; ihre Constitution wird vielmehr lediglich aus ihrer synthetischen Bildungsweise hergeleitet. Alle von Bischoff beschriebenen substituirten Bernsteinsäuren sind nun nach der oben erwähnten Methode durch Einführung von Alkylen und Säureresten in das Molekül des Malonsäureesters gewonnen. Speciell bei der Darstellung der Aethyl- und Benzyldimethylbernsteinsäuren kam dabei der α-Bromisobuttersäureester zur Anwendung. Es lag bisher kein Grund vor, sich gegen die Synthesen mit Hülfe von Malonsäureester skeptisch zu verhalten, denn auch die Erfahrungen,

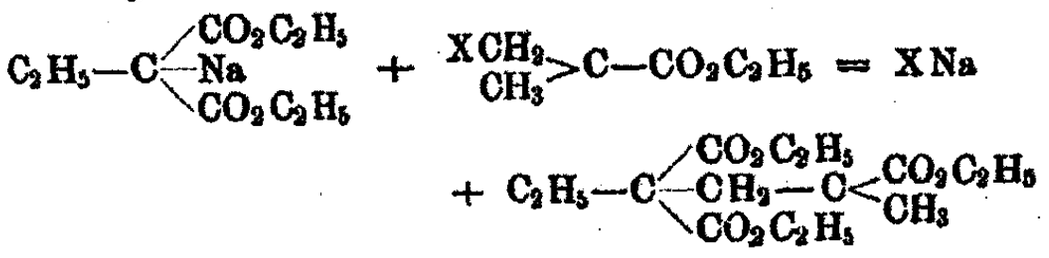
[1]) Diese Berichte XXII, 1819.
[2]) Diese Berichte XXIII, 623, 647, 653.

welche man bei der Reaction zwischen Silber und α-Bromisobuttersäureester gemacht hatte, zwangen nicht unbedingt dazu, weil in diesem Falle die Temperatur bedeutend höher — 120° bis 130° — lag, und die Reaction überhaupt eine wenig glatte war. Nachdem es sich jedoch jetzt herausgestellt hat, dass analoge Umlagerungen auch bei der anscheinend so glatt verlaufenden Malonsäureestersynthese schon bei der Temperatur des siedenden Alkohols eintreten können, liegt die Annahme nahe, dass auch die von Bischoff beobachteten merkwürdigen Isomeriefälle, in erster Linie die Isomerie der Aethyl- und Benzyldimethylbernsteinsäuren, auf ähnliche Ursachen zurückzuführen sei, d. h. dass diese Säuren zum Theil oder sämmtlich Glutarsäurederivate sind.

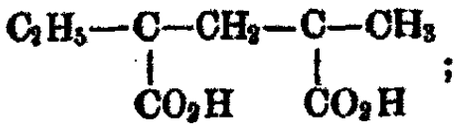
Bischoff[1]) selbst hat in einer früheren Notiz die Vermuthung ausgesprochen, dass unter den von ihm dargestellten Säuren sich Abkömmlinge der Glutarsäure befinden könnten, ist jedoch in seinen neuesten Publicationen von dieser Ansicht zurückgekommen und führt gegen dieselbe fünf Punkte in's Feld[2]).

Die beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren Bischoff's schmelzen bei 105° und 63°. Nimmt man die Möglichkeit einer Umlagerung an, so ergiebt sich nach Bischoff als erste Forderung, dass Aethylmethylglutarsäure bei 105° oder 63° schmilzt. Da die directe Synthese dieser Verbindung noch nicht erfolgt ist, lässt sich dieser Punkt noch nicht entscheiden, doch darf die Erfüllung dieser Forderung mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden.

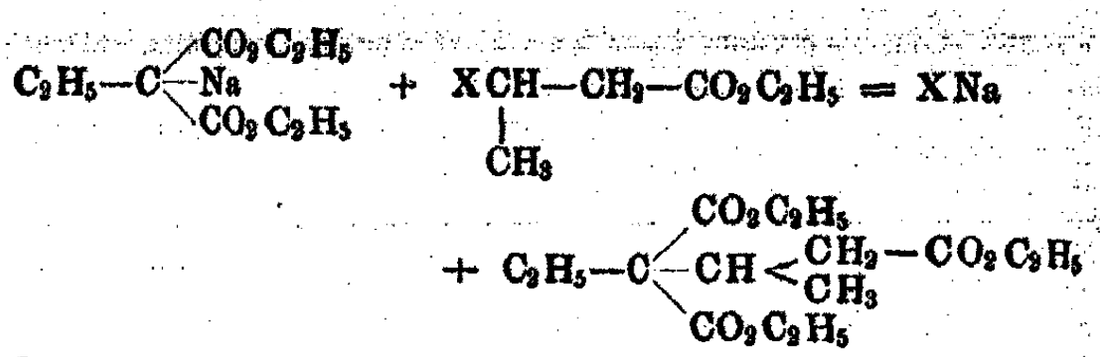
Der zweite Einwand Bischoff's lautet: »Die dritte *s*-Diäthylbernsteinsäure müsste dann mit einer der beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren identisch sein, sie schmilzt aber bei 137°«. Diese Identität folgt indessen keineswegs mit Nothwendigkeit, vielmehr wird, wenn man bei beiden Reactionen eine analoge Umwandlung annimmt — von α-Bromisobuttersäureester und von α-Brombuttersäureester in β-Derivate der beiden Säuren — in dem einen Falle eine symmetrische, in dem anderen eine unsymmetrische Aethylmethylglutarsäure gebildet werden:



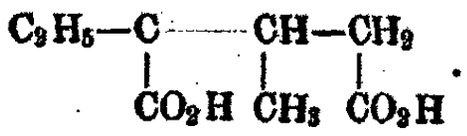
und daraus:



[1]) Diese Berichte XXII, 3179. [2]) Diese Berichte XXIII, 628.



und daraus:



Es soll damit nicht gesagt sein, dass wir in der dritten Diäthylbernsteinsäure wirklich eine unsymmetrische Aethylmethylglutarsäure erblicken, wir halten dies vielmehr nur für eine Möglichkeit, neben welcher noch andere gegeben sind.

Sub 3) fordert Bischoff, dass, falls bei der angewandten Methode neben substituirten Bernsteinsäuren auch substituirte Glutarsäuren sich bildeten, bei der Synthese der Trimethylbernsteinsäure die beiden Dimethylglutarsäuren entstehen müssten. Diese Bedingung ist inzwischen erfüllt, denn an Stelle der erwarteten Trimethylbernsteinsäure entsteht, wie erwähnt, höchst wahrscheinlich ein Gemenge der beiden Dimethylglutarsäuren, von denen wir die niedriger schmelzende isolirt und untersucht haben.

Ueber Punkt 4 — neben as. Dimethylbernsteinsäure sollte α-Methylglutarsäure entstehen — enthalten wir uns vorläufig einer Discussion, da uns die hierfür wichtige Tate'sche Arbeit [1]) nicht zu Gebote steht, verweisen indessen auf das weiter oben bezüglich der Synthese der as. Dimethylbernsteinsäure Gesagte.

Wenn endlich Bischoff sub 5) sagt:

> »Es dürften die beiden Aethyldimethylbernsteinsäuren Schmp. 105° und Schmp. 63° nicht durch einfache Reactionen in einander überführbar sein, da man bis jetzt noch nie den Uebergang einer Bernsteinsäure in eine Glutarsäure und umgekehrt die Verwandlung einer Glutarsäure in eine Bernsteinsäure beobachtet hatte«,

so ist dieser Einwand berechtigt, wenn man in der einen Säure ein Bernsteinsäure- und in der anderen ein Glutarsäurederivat erblickt. Es ist jedoch nach den von uns gemachten Erfahrungen nicht unwahrscheinlich, dass beide Säuren der Glutarsäurereihe angehören, und

---

[1]) Inaug.-Diss. Würzburg, 1879 oder 1882.

dann erklärt sich die von Bischoff beobachtete Ueberführbarkeit der einen in die andere in einfachster Weise.

Nach alledem erscheint es uns, vorläufig wenigstens, noch nicht nöthig, die besprochenen Isomeriefälle auf eine »dynamische Isomerie« zurückzuführen, vielmehr halten wir das Vorliegen substituirter Glutarsäuren zur Zeit für die wahrscheinlichere Erklärung dieser Thatsachen.

Bei der Wichtigkeit dieser Fragen, zumal für die Weiterentwicklung der stereochemischen Theorien, ist in erster Linie eine genaue Prüfung der Constitution der verschiedenen Säuren dringend geboten. Um diese mit der wünschenswerthen Sicherheit und Schnelligkeit durchzuführen, dafür dürften sich unserer Ansicht nach die consequente Anwendung der mehrfach erwähnten Bromirungsmethode, sowie die regelmässige Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der betreffenden Säuren als die geeignetsten Mittel erweisen.

Hierzu ist freilich zunächst nothwendig, an einer grösseren Anzahl von Körpern bekannter Constitution zu prüfen, ob der Verlauf der Bromirung in allen Fällen sichere Schlüsse auf die Structur der betreffenden Säure zu ziehen gestattet.

Eine Reihe darauf bezüglicher Untersuchungen ist im hiesigen Laboratorium zur Zeit im Gange. Dieselben sollen sich zunächst auf niedere und höhere, ein- und zweibasische Säuren mit normaler Kohlenstoffkette, sowie auf eine Reihe alkylirter Bernsteinsäuren erstrecken. Der bisherige Verlauf der betreffenden Arbeiten spricht im allgemeinen für das Vorhandensein der erwarteten Gesetzmässigkeit; doch soll vorläufig von der Aufstellung einer bestimmten Regel noch Abstand genommen werden. Bemerkt sei dabei, dass sich aus den in der Literatur vorliegenden Angaben nicht wohl Schlüsse auf die Grenze der Bromirbarkeit einzelner Säuren nach dieser Methode ziehen lassen. Wenn z. B. Bischoff[1]) darauf hinweist, dass Hell[2]) aus den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren auf diese Weise eine Monobromsäure erhalten habe, so darf man daraus nicht folgern, dass ein zweites Bromatom nach der besprochenen Methode sich in die Dimethylbernsteinsäure nicht einführen lasse, denn Hell wird vermuthlich die Reaction in der bisher allein üblichen Weise angestellt haben, d. h. nur etwa so viel Brom genommen haben, als zur Bildung eines Monobromderivates erforderlich war. Dass thatsächlich eine weitere Bromirung von Fettsäuren gegebenen Falls erzielt werden kann, beweist das Beispiel der Glutarsäure und der Dimethylglutarsäure.

Zu der Bromirung der Säuren würde, wie bemerkt, zum Zweck der Structurermittelung die Messung ihrer elektrischen Leitfähigkeit

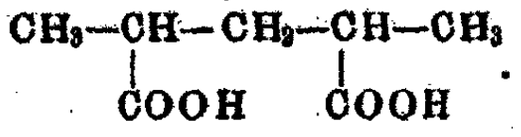
[1]) Diese Berichte XXIII, 646.
[2]) Diese Berichte XXII, 66.

hinzutreten müssen. Die Bestimmung dieser Constante scheint uns in diesem Falle aus mehrfachen Gründen von ganz besonderem Werth zu sein. Ein sehr wichtiger Punkt wurde schon oben hervorgehoben, dass nämlich die bei den substituirten Bernsteinsäuren beobachteten Gesetzmässigkeiten mit grosser Sicherheit die Entscheidung gestatten, ob eine bestimmte Säure ein Derivat der Bernsteinsäure oder aber einer homologen Säure ist. Aber auch abgesehen davon dürfte in vielen hierher gehörigen Fällen die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit als Mittel zur Charakterisirung und Identificirung einer Säure, sowie gleichzeitig als Kriterium ihrer Reinheit mindestens denselben, ja manchmal einen grösseren Werth besitzen als die Bestimmung des Schmelzpunktes. Bei der Darstellung der alkylirten Bernsteinsäuren u. s. w. tritt sehr häufig der Fall ein, dass zwei isomere Säuren neben einander entstehen, welche durch eine oft sehr mühselige, wiederholte Krystallisation von einander getrennt werden müssen. Ist es unter solchen Umständen manchmal schon schwierig, bei grösseren Substanzmengen constante und scharfe Schmelzpunkte zu erhalten, so wird bei kleineren Mengen Materials dies oft zur Unmöglichkeit, bezw. man bleibt unsicher darüber, ob der zuletzt gefundene Schmelzpunkt wirklich constant ist. Hierzu kommt, dass gar nicht selten Gemische von Substanzen selbst bei mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht ändern, endlich dass die Schmelzpunkte verschiedener Substanzen sehr nahe zusammenliegen oder gar zusammenfallen können. Es ist daher sehr wünschenswerth, um auf verschiedenen Wegen gewonnene Substanzen identificiren zu können, ein zweites Kriterium zu besitzen, und dazu eignet sich bei Säuren die Constante der elektrischen Leitfähigkeit vorzüglich. Denn erstens erfordert die Ermittelung dieser Constante gleichfalls nur sehr wenig Material, und dann bietet sie im Allgemeinen einen viel empfindlicheren Prüfstein für die Reinheit einer Substanz als der Schmelzpunkt. Bekanntlich hat nämlich Ostwald beobachtet, dass nur bei sehr reinen Präparaten der Werth von K (Constante der elektrischen Leitfähigkeit) bei wachsender Verdünnung constant bleibt, während bei unreinen Substanzen ein rasches Sinken dieses Werthes eintritt, und zwar vielfach in solchen Fällen, wo der Schmelzpunkt keinerlei Hinweis auf eine Verunreinigung der Substanz gab. Endlich darf nicht vergessen werden, dass nach den umfangreichen Arbeiten Ostwald's die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit organischer Säuren an und für sich von erheblichstem wissenschaftlichen Werth und Interesse ist, zumal bei structur- oder stereochemisch isomeren Substanzen. Es würde daher mit Freude zu begrüssen sein, wenn häufiger als bisher die elektrische Leitfähigkeit neu entdeckter Säuren gemessen würde, da derartige Bestimmungen in gleicher

Weise der experimentellen wie der theoretischen Chemie zu Gute kommen [1]).

Experimenteller Theil.

α-α-Dimethylglutarsäure,



Um die Trimethylbernsteinsäure darzustellen, wurden zu einer Auflösung von 4.6 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol in der Kälte 34.8 g Methylmalonsäureester gefügt, worauf man das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte und nach dem Wiedererkalten mit 39.0 g *α*-Bromisobuttersäureester versetzte. Hierbei trat keine Erwärmung ein. Das Gemisch wurde nunmehr auf dem Wasserbade erwärmt, doch war selbst nach 12 Stunden die Reaction noch nicht völlig neutral, während bei den Versuchen von Bischoff und Mintz (a. a. O.), die mit weit grösseren Mengen (29.5 g Natrium) angestellt wurden, die Umsetzung nach 4 Stunden vollendet war. Das Reactionsproduct wurde in der üblichen Weise isolirt und gereinigt. Von dem Rohproduct — 46 g statt der theoretischen 57.6 g — gingen bei der Destillation beträchtliche Mengen zwischen 160° und 200° über, wenig von 200°—250°, während zwischen 250° und 290° 21.8 g oder 38 pCt. der theoretischen Menge überdestillirten. Die letztere Portion wurde nach der Methode von Bischoff durch Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure verseift. Als das Reactionsproduct mit Eiswasser gekühlt wurde, schieden sich dunkel gefärbte Krystallmassen aus, die abfiltrirt und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurden. Auf diese Weise erhält man leicht aus der angewandten Esterfraction 40—50 pCt. der theoretischen Ausbeute von

---

[1]) Es muss jedoch hierbei bemerkt werden, dass man in einzelnen Fällen für verschiedene Säuren den gleichen Werth von K beobachtet hat. Hr. Zelinsky, der bereits seit längerer Zeit die elektrische Leitfähigkeit der zahlreichen Säuren, die in seinem Laboratorium dargestelit werden, regelmässig untersuchen läset, theilte mir z. B. mit, dass die mehrfach erwähnten beiden Dimethylglutarsäuren gleiches Leitvermögen besitzen. Man darf dies wohl als einen Ausnahmefall betrachten, da man bei den anderen Paaren stereochemisch isomerer Säuren, die bisher untersucht worden sind, ungleiche, z. Th. sogar recht verschiedene Werthe für deren elektrisches Leitvermögen gefunden hat. Auf weitere interessante Fragen, die sich daran anschliessen, gehe ich hier nicht weiter ein, da Hr. Zelinsky mit deren Lösung beschäftigt ist und Mittheilungen hierüber in Aussicht gestellt hat. — Vgl. hierzu Bethmann, a. a. O. S. 405 ff. K. Auwers.

einer Säure, welche in verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° bis 106° krystallisirt. (Bischoff und Mintz: 105°.) Dieselbe ist leicht löslich in kaltem Wasser, sowie den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroïns. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung nicht flüchtig. Neben dieser Säure waren noch geringere Mengen höher schmelzender Producte entstanden, aus denen sich jedoch keine Verbindung von constantem Schmelzpunkt in hinreichender Quantität isoliren liess.

Eine Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0.2252 g Substanz gaben 0.4340 g Kohlensäure und 0.1544 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52.50	52.55 pCt.
H	7.50	7.62 »

Die Säure hat demnach die erwartete procentische Zusammensetzung einer Trimethylbernsteinsäure; wie jedoch bereits in der Einleitung ausgeführt ist und sich aus dem Folgenden ergiebt, muss man die Säure als symmetrische *α-α*-Dimethylglutarsäure auffassen. Dieselbe ist identisch mit der von Zelinsky (a. a. O.) dargestellten Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102°—104°.

Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurde ihr Silbersalz dargestellt. Dasselbe fiel auf Zusatz von Silbernitrat zu einer heissen neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches sich im zerstreuten Tageslicht nicht schwärzte.

Für die Analyse wurde das Salz mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.5275 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.3045 g Silber.

	Ber. für $C_7H_{10}Ag_2O_4$	Gefunden
Ag	57.76	57.73 pCt.

Elektrisches Leitvermögen der Dimethylglutarsäure.

Bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens an zwei verschiedenen Proben der Säure erhielt Hr. Bader folgende Zahlen:

I.

$\mu\infty = 353$.

v	μ_v	100 k
132	27.09	0.00483
264	38.39	0.00502
528	53.24	0.00507
1056	72.30	0.00506

K = 0.00505.

II.

$\mu\infty = 358.$

v	μ_v	100 k
49.9	17.86	0.00541
99.8	25.04	0.00543
199.6	34.78	0.00539
399.2	48.36	0.00544
798.4	66.80	0.00553

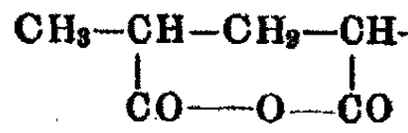
K = 0.00543.

Stellt man die Werthe von K für die Bernsteinsäure und deren Methylderivate, sowie für die Glutarsäure und die vorliegende Säure zusammen, so erhält man folgende Reihe:

	K
Bernsteinsäure	0.00665
Methylbernsteinsäure	0.0086
Antidimethylbernsteinsäure	0.0122
Paradimethylbernsteinsäure	0.0190
Tetramethylbernsteinsäure	0.0320
Glutarsäure	0.00475
Dimethylglutarsäure (Mittel) . . .	0.00524.

Aus dieser Tabelle ergiebt sich ohne Weiteres, dass nach den bis jetzt erkannten Regelmässigkeiten die fragliche Säure nicht in die Reihe der methylirten Bernsteinsäuren gehört.

Anhydrid der Dimethylglutarsäure,



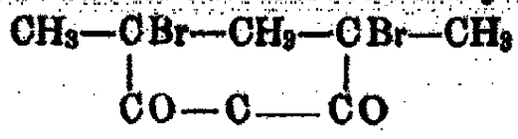
Erhält man die Dimethylglutarsäure etwa 5 Minuten in einem Reagensglase im Sieden — Temperatur der Dämpfe: 278° (Quecksilberfaden bis 150° im Dampf) — so geht sie ohne Verkohlung zum Theil — 10—20 pCt. — in ihr Anhydrid über, welches man durch Behandlung der Masse mit Sodalösung isoliren kann.

Dasselbe Anhydrid gewinnt man in reichlicherer Menge, wenn man die Säure kurze Zeit mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade digerirt und das Reactionsproduct mit Eis und Sodalösung behandelt. Zur völligen Reinigung wird der Körper aus heissem Ligroïn, welches ihn schwer aufnimmt, umkrystallisirt. Die Substanz bildet dünne, rechtwinklige Prismen, welche constant bei 92° — 93° schmelzen. (Bischoff und Mintz: 67° — 82°.)

0.1730 g Substanz gaben 0.3765 g Kohlensäure und 0.1121 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{10}O_3$	Gefunden
C	59.16	59.36 pCt.
H	7.04	7.20 »

Anhydrid der *αα*-Dibrom-*αα*-Dimethylglutarsäure.



Zu einem trocknen Gemisch von 2 g Dimethylglutarsäure und 0.4 g rothen Phosphors liess man langsam Brom tropfen. Die Reaction war anfangs heftig; als sie nachzulassen begann, wurde das Gemisch allmählich bis auf 100° erwärmt. Da mehr Brom verbraucht wurde, als für die Bildung des Bromids einer monobromirten Säure erforderlich war, so wurde mit dem Zusatz von Brom fortgefahren, bis auch bei halbstündigem Digeriren des Gemisches auf dem Wasserbade die Farbe des Broms nicht mehr verschwand. Im Ganzen wurden 9.3 g Brom hinzugefügt, von denen 7 g rasch absorbirt wurden, der Rest nicht mehr vollständig; die Bildung des Bromids der Dibromdimethylglutarsäure verlangte ca. 7.5 g Brom.

Das Reactionsproduct wurde darauf langsam in Eis eingetragen, wobei es zum Theil erstarrte. Nach einiger Zeit wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gepresst und zum Schluss aus heissem Ligroïn, in dem die Substanz schwer löslich ist, umkrystallisirt.

Auf diese Weise erhält man einen Körper, der nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften sich als das Anhydrid einer zweifach bromirten Dimethylglutarsäure erweist, dem man nach Analogien die oben gegebene Constitution zuschreiben darf.

I. 0.2168 g Substanz gaben 0.2220 g Kohlensäure und 0.0521 g Wasser.
II. 0.1403 g Substanz gaben nach Carius 0.1760 g Bromsilber.

	Ber. für $C_7H_8Br_2O_3$	Gefunden I.	II.	
C	28.00	27.93	—	pCt.
H	2.67	2.67	—	»
Br	53.33	—	53.38	»

Die Verbindung krystallisirt in schiefwinkligen Prismen, welche denselben Schmelzpunkt besitzen wie das Anhydrid der bromfreien Säure, nämlich 92°—93°. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich der Körper unzersetzt sublimiren.

Dibromdimethylglutarsäureanhydrid und Natronlauge.

Um womöglich weiteren Aufschluss über die Constitution der beschriebenen Verbindungen zu gewinnen, wurde die Einwirkung von Natronlauge auf das bromirte Anhydrid untersucht.

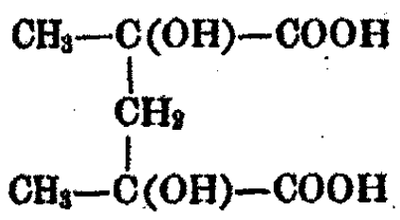
Die fein gepulverte Substanz wurde allmählich in überschüssige mit Eis gekühlte 10procentige Natronlauge eingetragen. Die klare Lösung wurde darauf unter starker Kühlung mit Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropäolinreaction versetzt, das ausgeschiedene

Natriumsulfat abfiltrirt und das Filtrat mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim freiwilligen Verdunsten farblose, sechsseitige Platten, welche bei 95°—96° schmolzen und sich als bromfrei erwiesen. Diese Substanz löst sich leicht in kaltem Wasser und ertheilt demselben saure Reaction. Für die Analyse wurde der mit Aether gewaschene Körper an der Luft getrocknet.

0.1295 g Substanz gaben 0.2070 g Kohlensäure und 0.0715 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_6$	Gefunden
C	43.75	43.59 pCt.
H	6.25	6.16 »

Mangel an ausreichendem Material hat vorläufig eine eingehendere Erforschung der chemischen Natur dieser Verbindung verhindert. Ihre procentische Zusammensetzung ist die einer Dioxydimethylglutarsäure, indessen erscheint die Existenz einer Verbindung von der Formel



wenig wahrscheinlich, da in dieser Formel beide Hydroxylgruppen sich in γ-Stellung zu einem Carboxyl befinden, also nach sonstigen Analogien starke Neigung zur Lactonbildung vorhanden sein müsste. Sobald neue Mengen Substanz beschafft sind, soll daher das Studium dieses Körpers wieder aufgenommen werden.

Die Thatsache, dass Dimethylglutarsäure bei der Bromirung nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode zwei Atome aufnimmt, während man bisher auf diese Weise ausschliesslich Monobromfettsäuren erhalten hat, liess es wünschenswerth erscheinen, in erster Linie die Glutarsäure selbst in diesem Sinne zu untersuchen.

Bromirung der Glutarsäure.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Glutarsäure diente ein fast reines Präparat des Natriumsalzes der genannten Säure, welches wir der Güte des Hrn. Prof. V. Meyer verdankten. Um aus dem Salz die freie Säure zu erhalten, wurde zunächst ihr Silbersalz dargestellt, ein Verfahren, welches eine bessere Ausbeute lieferte als der von Wislicenus und Limpach[1]) eingeschlagene Weg.

Das Natriumsalz wurde in wenig Wasser gelöst und von einer Verunreinigung abfiltrirt, welche zwar löslich in Wasser, aber fast

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

unlöslich in einer concentrirten Lösung des Natriumsalzes ist. Zu dieser Lösung wurde darauf die theoretische Menge Silbernitrat gefügt, das ausgeschiedene Silbersalz abgesaugt und sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen. Das Salz wurde alsdann in heissem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelsilber auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Auf diese Weise erhält man ein nahezu farbloses Oel, welches beim Abkühlen rasch erstarrt und am besten aus heissem Benzol, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der Benzollösung scheidet sich fast die ganze Menge der Säure in weissen Krystallen aus, welche rein sind und bei 97° schmelzen.

Die Bromirung der Säure wurde genau in der gleichen Weise vorgenommen, wie es oben bei der Dimethylglutarsäure beschrieben worden ist; die Farbe des Broms verschwand auch bei längerem Erhitzen nicht mehr, nachdem annähernd so viel Brom verbraucht war, als sich für die Bildung des Bromids einer zweifach gebromten Säure berechnet. Zuletzt verlief die Einwirkung des Broms äusserst träge. Das Reactionsproduct, auf zerstossenes Eis gegossen, stellte ein schweres Oel dar, welches nach langem Stehen unter Wasser bei 0° erstarrte und durch Abfiltriren und Pressen zwischen Fliesspapier isolirt wurde. Diese Substanz war wenig beständig, denn sie zersetzte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich an der Luft, rasch bei Gegenwart von Wasser. Für sich erhitzt, zerfiel die Verbindung gänzlich, während das früher beschriebene Anhydrid der Dibromdimethylglutarsäure sich unzersetzt sublimiren lässt. In kalter Soda löste sich die Substanz rasch unter Entwicklung von Kohlensäure auf.

Wenn auch die Unbeständigkeit des Körpers eine Reinigung und Analyse unmöglich machten, so deuten doch die Eigenschaften desselben unzweifelhaft darauf hin, dass in diesem Falle nicht das Anhydrid einer bromhaltigen Säure, sondern ein Säurebromid vorlag. Es tritt somit auch in diesem Falle der die Anhydridbildung erleichternde Einfluss der Methylgruppen in dem verschiedenen Verhalten der Glutarsäure und der zweifach methylirten Glutarsäure deutlich zu Tage.

Versuche, aus dem beschriebenen Bromid die gebromte Säure, bezw. deren weitere Umwandlungsproducte darzustellen, führten zu keinem befriedigenden Ergebniss. Es wurde darauf versucht, aus dem Bromid einen Ester der vermutheten gebromten Säure zu gewinnen. Zu diesem Zweck trug man das rohe Bromid allmählich in einen beträchtlichen Ueberschuss absoluten Alkohols ein und liess alsdann die Lösung langsam in einen mit Kühler verbundenen Siedekolben auf dem Wasserbade eintropfen. Nach Verjagung des überschüssigen Alkohols und des Bromäthyls wurde der rückständige Säureester in Aether aufgenommen, mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen, die

ätherische Lösung getrocknet, der Aether verjagt und darauf der Ester unter vermindertem Druck destillirt. Bei einem Druck von 30 mm ging fast die gesammte Menge ohne sichtbare Zersetzung zwischen 167° und 180° über.

Eine Brombestimmung des Destillats ergab folgenden Werth:
0.2562 g Substanz gaben nach Carius 0.2538 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_9H_{15}BrO_4$	Berechnet für $C_9H_{14}Br_2O_4$	Gefunden
Br	29.96	46.24	42.07 pCt.

Da die Analyse darauf hindeutete, dass das vorliegende Product noch ein Gemisch sei, wurde versucht, durch fractionirte Destillation ein reineres Präparat zu gewinnen. Bei einem Druck von 20 mm wurden zwei ungefähr gleich grosse Fractionen aufgefangen, von denen die erste (A) von 163°—169°, die zweite (B) von 169°—175° überdestillirte.

Bei der Analyse beider Fractionen wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.2214 g Substanz A gaben 0.1990 g Bromsilber.
II. 0.2145 g Substanz B gaben 0.2156 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_9H_{15}BrO_4$	Berechnet für $C_9H_{14}Br_2O_4$	Gefunden A	Gefunden B
Br	29.96	46.24	38.25	42.77 pCt.

Die gefundenen Zahlen zeigen, dass ein Gemisch von etwa 75 pCt. Dibrom- und 25 pCt. Monobromester vorlag. Offenbar war die, wie bemerkt, schliesslich sehr langsam verlaufende Bromirung der Glutarsäure zu früh unterbrochen worden, wobei noch zu bemerken ist, dass regelmässig ein Theil des zugefügten Broms mit dem entwickelten Bromwasserstoff fortgerissen wird. Leider musste bei der geringen Menge Materials darauf verzichtet werden, den Dibromglutarsäureester im Zustande der Reinheit zu gewinnen. Immerhin beweist schon das vorläufig erhaltene Resultat zur Genüge, dass auch in der Glutarsäure, gerade wie in der Dimethylglutarsäure, mit Hülfe der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden können.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIII, No. 8, S. 1254, Z. 11 v. o. lies:	»Arzberger« statt »Anzberger«; »Prony« statt »Preny«; »Biot« statt »Bloh«.
» » » » » » » 12 » » »	»Poisson« statt »Poissere; »Magnus« statt »Magny«.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Juni 1890, Abends 7 ½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 9. Juni 1890.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Rosenbach, Prof. Dr. J., Göttingen;
Landsteiner, Karl, Wien;
Ruhl, J., Aachen;
Rabe, Dr. H., St. Petersburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Kistiakowsky, Wladimir, Kurprinzenstrasse 11, Leipzig (durch W. Ostwald und M. Le Blank);
Trevor, Jos. E., Cornell University, Ithaka, N. Y.;
Withers, W. A., Prof., Agricultural and Mechanical College, Raleigh, N. C.
} (durch Sp. B. Newbury und S. Gabriel);
Homans, J., Soerabaia (Java) (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);
Horowitz, Moritz, Wallgasse 6, Bern (durch H. Strache und F. Blau);
Frobenius, Ludwig, Marsstr. 40, I r.,
Sternitzki, Hermann, Elisenstr. 5, II l.,
Hofmann, Karl, Fürstenstr. 19, II, l.,
} München (durch H. v. Pechmann und A. Jonas);
Donner, Dr. A., Kaiser Wilhelmstr. 21, Ludwigshafen a/Rh. (durch H. Eckenroth und Ferd. Tiemann);
Evans, William P., Univers.-Labor., Giessen (durch Alex. Naumann und Ferd. Tiemann);
Reymann, Paul, Weebling am Ohio, U. S. A. (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Schoellkopf, Hugo, c. o. Schoellkopf Anilin & Chemical Co., Buffalo, N. Y. (durch J. F. Holtz und R. Daum);
Seitz, Otto, Georgenstrasse 35, Berlin (durch J. Ephraim und S. Gabriel).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

612. A. Hilger, Mittheilungen aus dem chemischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen. München 1890.

651. Darapsky, L. Las aguas minerales de Chile. Valparaiso 1890.

652. v. Bojanowski. Ueber die Entwickelung des Deutschen Patentwesens in der Zeit von 1877 bis 1889. Leipzig 1890.

Der Vorsitzende:
A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

249. Arnold Reissert: Bemerkung zu der Abhandlung von Anschütz über Citraconanil und Pyranilpyroïnlacton. (Diese Berichte XXIII, 887.)

(Eingegangen am 2. Juni.)

Anknüpfend an meine wiederholt ausgeführten und beschriebenen Versuche [1]) über das aus Anilidobrenzweinsäure durch Wasserabspaltung entstehende Product, dem ich die Bezeichnung Pyranilpyroïnlacton beigelegt habe, hat Hr. Anschütz die Darstellung dieser Verbindung gleichfalls unternommen und einige Versuche mit derselben ausgeführt, welche nach ihm den Beweis liefern sollen, dass der in Rede stehende Körper mit Citraconanil identisch sei. Nach Ansicht des Hrn. Anschütz ergiebt sich die Identität beider Verbindungen aus der Thatsache, dass beide dieselben Reductionsproducte liefern. Unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen führt die Reduction des Pyranilpyroïnlactons zu einem gänzlichen Zerfall des Moleküls dieser Verbindung [2]), doch habe ich bereits früher ausdrücklich hervorgehoben [3]), dass die Bildung von Brenzweinanil bei der Reduction

[1]) Vergl. diese Berichte XXI, 1362, 1380, XXII, 2281.
[2]) Diese Berichte XXII, 2294.
[3]) Diese Berichte XXI, 1946.

gehr wohl erklärlich ist und sowohl mit der Formel des Citraconanils als auch mit meiner Pyranilpyroïnlactonformel in Einklang steht. Diese Reaction kann daher zu der vorliegenden Beweisführung nicht Verwendung finden.

Abgesehen von den physikalischen Verschiedenheiten dieser beiden Verbindungen und der aus ihnen durch Wasseraddition entstehenden Säuren, welche durch die Arbeit des Hrn. Anschütz keineswegs widerlegt sind, habe ich die Nichtidentität derselben aus den verschiedenen Ergebnissen bei der Oxydation im einen und im andern Falle geschlossen. Während nämlich Citraconanil bei der Behandlung mit Permanganat in alkalischer Lösung glatt in Oxanilsäure übergeht, liefert das Pyranilpyroïnlacton bei der in gleicher Weise ausgeführten Oxydation neben wechselnden Mengen Oxanilsäure als Hauptproduct eine neue Säure, welche von mir Anilbernsteinsäure benannt wurde und deren Entstehung aus einem Körper von der Constitution des Citraconanils nicht verständlich ist.

Da ich diese Oxydationsversuche wiederholt controlirt und dabei die von Hrn. Anschütz vermuthete Identität der Anilbernsteinsäure mit der Oxanilsäure nicht bestätigt gefunden habe, so sehe ich mich durch die letzt ausgeführten Arbeiten des Herrn Anschütz durchaus nicht veranlasst, von der von mir dem Pyranilpyroïnlacton zugesprochenen Constitutionsformel abzugehen.

---

250. Adolf Baeyer und Richard Löhr: Ueber das Paraamidotriphenylcarbinol.

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

(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem E. und O. Fischer gezeigt hatten, dass das Para-Tri- und Diamidotriphenylcarbinol die einfachsten Farbbasen der Rosanilin- und der Bittermandelölgrünreihe sind, war es von grossem Interesse zu untersuchen, ob auch der einfachste Repräsentant der Gruppe — das Paramonoamidotriphenylcarbinol — eine Farbbase ist.

Otto Fischer [1]) glaubte die entsprechende Leukobase durch Condensation von Anilin und Benzhydrol erhalten zu haben, war aber

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 155.

nicht im Stande, sie durch Oxydation in eine Farbbase zu verwandeln[1]). Dies Verhalten schien anfangs mit der Theorie im Widerspruch zu stehen, bis er durch eine genauere Untersuchung nachwies, dass sein Amidotriphenylmethan eine Orthocarbonsäure liefert, woraus folgt, dass es die Amidogruppe in der Orthostellung enthält. Wir versuchten daher nach der von Baeyer aufgefundenen Methode der Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche mit Sicherheit zu Paraderivaten führt, diese Verbindung darzustellen.

Tschacher hatte schon auf Veranlassung desselben nach diesem Verfahren die entsprechenden Derivate des Metanitrobenzaldehydes dargestellt[2]) und auch dieselben Versuche bei dem Paranitrobenzaldehyd begonnen, als er das Laboratorium verlassen musste.

Die von ihm untersuchten Körper — das Paranitrotriphenylmethan und das zugehörige Carbinol — sind daher im folgenden mit seinem Namen bezeichnet.

Paranitrotriphenylmethan (Tschacher).

Man bringt 5 Th. Aldehyd, 20 Th. Benzol und 20 Th. Schwefelsäure zusammen und hebt nach 24 stündigem Stehen und häufigem Umschütteln die Benzollösung ab. Man wäscht mit kohlensaurem Natron, Natriumbisulfit und Wasser, verdunstet das Benzol und erhält so das Condensationsproduct als dickes Oel, welches nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Dasselbe ist immer durch harzige Nebenproducte verunreinigt, die aber beim Ausziehen mit lauwarmem Alkohol oder Ligroïn grösstentheils zurückbleiben. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man den Körper in farblosen schönen Krystallen, aus Alkohol in prächtigen weissen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°.

In der dunkelbraun gefärbten Schwefelsäure befindet sich noch ein kleiner Theil des Körpers gelöst. Die rothgefärbte Beimengung kann man durch Umkrystallisiren aus Ligroïn entfernen, in welchem sie fast unlöslich ist.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{19}H_{15}NO_2$		Gefunden
C	78.89	77.98 pCt.
H	5.18	5.75 »

Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure geht derselbe glatt in die zu erwartende Trinitroverbindung über, welche sich durch den Schmelzpunkt als Triparanitrotriphenylmethan erkennen liess.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 241, 362.
[2]) Diese Berichte XXI, 188.

Paranitrotriphenylcarbinol (Tschacher).

Das Paranitrotriphenylmethan wird durch Oxydation mittelst Chromsäure glatt in das Carbinol verwandelt. Man trägt zu diesem Zwecke die 4—5 fache Menge Chromsäure in die Eisessiglösung der Substanz unter Erwärmen ein, bis eine Probe, in Wasser gegossen, sich krystallinisch ausscheidet. Der Körper ist sehr schwer löslich in Ligroïn; unverändertes Nitrotriphenylmethan und sonstige Beimengungen sind daher leicht zu entfernen. Löst man denselben in heissem Eisessig und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, so erhält man das Carbinol in schön krystallinischem Zustande. Es schmilzt bei 136°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{19}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	74.75	74.39 pCt.
H	4.91	4.76 »

Da verschiedene Versuche, das Paranitrotriphenylcarbinol zu reduciren, nicht zu dem gewünschten Resultate führten, so wurde zur Erreichung des Zieles, der Darstellung des Amidocarbinols und seiner Salze, ein Umweg eingeschlagen.

Paraamidotriphenylmethan.

Wird das Paranitrotriphenylmethan in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt, so tritt anfangs Rothfärbung ein, die nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler wieder verschwindet. Giesst man sodann die Lösung in Eiswasser, so krystallisirt das salzsaure Salz des Amidotriphenylmethans in perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Dasselbe ist in Benzol und Aether schwer löslich und krystallisirt daraus in Blättchen. Aus heisser verdünnter Salzsäure fällt es beim Erkalten in glänzenden Blättchen oder Nadeln aus. In concentrirter Salzsäure ist das Salz unlöslich; beim Erhitzen auf 100° bräunt es sich.

Die Analyse des Salzes ergab folgenden Chlorgehalt:

	Ber. für $C_{19}H_{15}HClNH_2$	Gefunden
Cl	12.01	11.82 pCt.

Die Base erhält man, indem man das Salz in warme Natronlauge einträgt, als weisse halbfeste Masse.

Aus Benzol krystallisirt dieselbe in grossen glasglänzenden Prismen, welche Krystallbenzol enthalten.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab das Resultat:

	Ber. für $C_{19}H_{15}NH_2 + C_6H_6$	Gefunden
C	89.02	88.66 pCt.
H	6.82	7.19 »
N	4.14	3.97 »

Der Körper ist löslich in Aether und Alkohol und krystallisirt aus Ligroïn in kurzen glänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 83—84°. Das Paraamidotriphenylmethan verhält sich demnach ganz analog dem oben erwähnten Orthoamidotriphenylmethan von O. Fischer.

Das schwefelsaure und salpetersaure Salz des Parakörpers ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten der heissen Lösung in Nadeln oder Blättchen. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sich die Base schwach violett.

Acetylparaamidotriphenylmethan.

Die freie Base wird auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Nach einigen Minuten tritt bei Anwendung grösserer Mengen plötzliches Aufkochen ein, wonach die Reaction beendet ist. Man kann nun durch weiteres Erwärmen mit Alkohol das überschüssige Anhydrid entfernen; beim Verdunsten der Lösung bleibt dann die Acetylverbindung krystallinisch zurück oder man giesst die Lösung direct in Eiswasser, wodurch der Körper sich als Oel abscheidet, das allmählich erstarrt. Er krystallisirt aus Alkohol, Aether und Benzol durch Zusatz von Ligroïn in derben glänzenden Nadeln. Am schönsten erhält man ihn aus einer Eisessiglösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser; er krystallisirt dann in grossen, zu Büscheln vereinigten Nadeln oder Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 157°.

Die Analyse ergab das Resultat:

	Berechnet für $CH(C_6H_5)_2C_6H_4NHC_2H_3O$	Gefunden
C	83.72	83.39 pCt.
H	6.31	6.53 »

Acetylparaamidotriphenylcarbinol.

Man erhält diesen Körper durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, bis eine Probe in Wasser gegossen sich krystallinisch abscheidet. Es ist nothwendig, die Chromsäure allmählich in kleinen Portionen einzutragen und starke Erwärmung zu vermeiden, da sonst leicht Verharzung des ganzen Productes eintritt. Der Körper krystallisirt aus Eisessig und Alkohol. Aus Benzol erhält man ihn durch Zusatz von Ligroïn in feinen glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 176°.

Die Analyse des Körpers ergab das Resultat:

	Berechnet für $COH(C_6H_5)_2C_6H_4NHC_2H_3O$	Gefunden
C	79.49	79.76 pCt.
H	5.99	6.28 »
N	4.41	4.62 »

Verseifung des Acetylcarbinols.

Am vortheilhaftesten geschieht die Verseifung, indem man in heisse verdünnte Schwefelsäure den in Eisessig gelösten Körper allmählich einträgt. Man kocht so lange, bis sich das Acetylcarbinol in der Schwefelsäure vollständig gelöst und letztere eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Man fällt nun die Base mit Natronlauge oder Ammoniak aus, die sich in weissen Flocken abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter heisser Schwefelsäure erhält man das Salz in rothen schön ausgebildeten Tafeln. In Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler und verliert bei 100° ein Molekül Wasser, gegen 120° wird es unter theilweiser Zersetzung schwarz.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

	Berechnet für $2[C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2OH]H_2SO_4+H_2O$	Gefunden
C	68.46	68.45 pCt.
H	5.70	5.73 »

Erhitzt man das Salz 3 Stunden auf 100°, so verliert es ein Molekül Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2.70	2.45 pCt.

Die Analysen des getrockneten Salzes ergaben:

	Berechnet für $(C_{19}H_{17}NO)_2SO_4H_2$	Gefunden
C	70.37	70.22 pCt.
H	5.55	5.91 »
H_2SO_4	15.13	15.43 »

Salzsaures Salz des Carbinols.

Löst man die Base in Alkohol und fügt einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu, so krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols das salzsaure Salz in langen rothgefärbten Nadeln aus. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in glänzenden rothen Würfeln. Dasselbe enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches es durch 4 stündiges Erhitzen auf 100° nicht verliert; bei 120° fängt es an sich zu zersetzen.

Eine Chlorbestimmung des Salzes ergab vor und nach dem Erhitzen auf 100°:

	Berechnet für $COH(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2HCl+H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
Cl	10.77	10.79	10.83	10.76 pCt.

Versetzt man die salzsaure Lösung mit einigen Tropfen Platinchloridlösung, so scheidet sich das Platindoppelsalz in rothen Flocken aus.

Das pikrinsaure Salz des Carbinols ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in gefärbten Nadeln.

Wird das salzsaure Salz in saurer Lösung einige Zeit mit metallischem Zink erwärmt, so entfärbt sich die Lösung allmählich und beim Erkalten scheidet sich das Salz der Leukobase in feinen, farblosen Nadeln aus.

Paraamidotriphenylcarbinol.

Man erhält dasselbe durch Fällen der Salzlösung mit Ammoniak oder Natronlauge in farblosen Flocken. Die Base ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroïn. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Toluol oder einem Gemisch von Aether und Ligroïn erhält man sie in kleinen, farblosen, warzenförmigen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°.

Die Analyse des Körpers ergab die Zahlen:

Ber. für $C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2OH$		Gefunden
C	82.90	82.49 pCt.
H	6.18	6.51 »

Zum Schlusse mögen noch einige Versuche über die Reduction des Paranitrotriphenylcarbinols mit Zinn und Salzsäure erwähnt werden, welche merkwürdiger Weise nicht zu dem Amidotriphenylcarbinol oder Amidotriphenylmethan, sondern zu einem ganz anderen Körper geführt haben, der wahrscheinlich mit Amidobenzophenon identisch ist.

Reduction des Paranitrotriphenylcarbinols.

Löst man das Paranitrotriphenylcarbinol in Eisessig und kocht am Rückflusskühler unter Zufügen von Staniol so lange, bis die anfänglich rothe Lösung schwach gelb geworden ist, giesst dieselbe in viel Wasser und fällt mit Natronlauge im Ueberschuss, so kann man mit Aether eine Base extrahiren. Wird diese mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtrirt, so scheiden sich bei langsamem Verdunsten lange goldgelbe, oft zu Rosetten vereinigte Nadeln ab. Dieselben werden durch Umkrystallisiren aus heissem salzsäurehaltigem Wasser gereinigt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet für $COC_6H_5C_6H_4NH_2HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	15.00	14.75	15.00 pCt.
N	6.00	6.09	6.21 »

Die Base erhält man in feinen filzartigen Nadeln durch Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak zu der sauren Lösung. Durch

Umkrystallisiren aus Aether entstehen centimeterlange, etwas gelblich gefärbte, glänzende Nadeln; aus Benzol krystallisirt der Körper ebenfalls sehr schön aus durch Zusatz von Ligroïn. Schmelzpunkt 123° bis 124°.

Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $CO C_6H_5 C_6H_4 NH_2$	Gefunden I.	II.	
C	79.18	78.50	—	pCt.
H	5.59	5.73	—	»
N	7.10	6.93	6.93	»

Das Reductionsproduct ist also den Analysen zufolge als ein Amidobenzophenon zu betrachten. Der Schmelzpunkt der Base stimmt auch mit dem von Doebner[1]) durch Erhitzen von Phtalanil und Benzoylchlorid erhaltenen Amidobenzophenon überein, welches nach Doebner's und König's[2]) Untersuchungen die Amidogruppe in der Parastellung enthalten muss.

Man kann zur Erklärung dieser Reaction annehmen, dass zuerst die Nitrogruppe reducirt wird und dann durch längeres Kochen mit der Säure die Spaltung in Benzophenon und Benzol eintritt, ähnlich wie sich Pararosanilin durch Erhitzen mit Wasser[3]) im geschlossenen Rohr und nach Wichelhaus[4]) durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure in Diamidobenzophenon und Anilin spalten lässt.

Verschiedene andere Versuche, durch vorsichtige Reduction das zu erwartende Amidotriphenylcarbinol zu erhalten, schlugen fehl. Es wurde immer das Auftreten eines gefärbten öligen Productes beobachtet, welches sich entweder überhaupt nicht in Säuren löste oder aus denselben in keiner Weise umzukrystallisiren war.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass das *p*-Monoamidotriphenylcarbinol ebenso wie das *p*-Diamido- und das *p*-Triamidoderivat eine Farbbase ist, indem sie im freien Zustande zwar farblos ist, aber gefärbte Salze giebt. Dagegen unterscheidet sich die Monoamidoverbindung von den beiden andern erheblich durch die Nuance der Farbe, sowie durch das Fehlen des Färbevermögens. Die Salze der ersteren sind nämlich rein roth gefärbt, ähnlich wie Azobenzol, und geben rothe Lösungen mit einem Stich ins Gelbe, während die beiden andern sich bekanntlich mit violetter Farbe lösen. Der Umstand, dass sie thierische Faser nicht färben, ist übrigens nicht auffallend, wenn man berücksichtigt, dass schon die Salze der Diamido-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 267.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2404.
[3]) Liebermann, diese Berichte V, 144 und XVI, 1927.
[4]) Diese Berichte XIX, 110.

verbindung nur unvollkommene Farbstoffe sind. Doebner[1]) sagt darüber: »Die Salze färben Wolle und Seide violett, aber unächt. Der Charakter als Farbstoff ist hier weit weniger entwickelt als beim Rosanilin.« Wahrscheinlich ist demnach die Monoamidoverbindung eine zu schwache Base, um mit der als schwache Säure fungirenden thierischen Faser ein Salz zu bilden und in folge dessen diese zu färben.

Obgleich das Verhalten des *p*-Amidotriphenylcarbinols in dieser Beziehung vollständig der heutigen Theorie entspricht, muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass es nicht gelang, die durch die Theorie geforderte Wasserabspaltung bei der Salzbildung experimentell nachzuweisen, indem sowohl das salzsaure als auch das schwefelsaure Salz Wasser enthalten, welches unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht ausgetrieben werden kann. Dieser auffallende Umstand wird indessen erklärlich, wenn man sich daran erinnert, dass es auch Hofmann nicht gelang, alle Salze des Rosanilins von Krystallwasser zu befreien. So enthält zum Beispiel das oxalsaure Rosanilin ein Molekül Krystallwasser, welches es durch Erwärmen ohne Zersetzung der Substanz nicht verliert. Wenn man daher dieses Verhalten auch nicht als einen Beweis dafür anzusehen braucht, dass die Salze des Amidotriphenylcarbinols eine andere Constitution besitzen wie die des Triamidotriphenylcarbinols, und die ersteren in Anbetracht ihres Gefärbtseins doch als die Muttersubstanzen der Farbstoffe der Rosanilingruppe betrachten kann, so bleibt eine weitere Untersuchung über diesen Punkt im Interesse der Theorie der Rosanilinfarbstoffe immerhin wünschenswerth.

---

251. Georg Tobias: Zur Anwendung der Sandmeyer'schen Reaction auf Diazosulfosäuren und über die Zersetzung dieser Verbindungen bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxydul.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Mittheilung L. Gattermann's: »Untersuchungen über Diazoverbindungen«[2]) veranlasst mich zur Veröffentlichung folgender Versuche, welche, im wesentlichen bereits vor einigen Monaten gelegentlich einer anderen Untersuchung ausgeführt, keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 245.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1218.

Als die Diazoverbindung einer neuen demnächst zu beschreibenden α-Naphtylaminsulfosäure [1]) nach Sandmeyer mit etwa 50 pCt. Kupferchlorür und überschüssiger concentrirter Salzsäure bei Siedetemperatur in die entsprechende Chlornaphtalinsulfosäure übergeführt wurde, zeigte sich, dass die anfangs stürmisch verlaufende Reaction allmählich nachliess in Folge der Schwerlöslichkeit der entstandenen Chlornaphtalinsulfosäure in starker Salzsäure. Aehnlich verhielt sich das saure Natriumsalz einer Diazonaphtalindisulfosäure in Folge der Schwerlöslichkeit des gebildeten Kochsalzes in concentrirter Salzsäure. Wasserzusatz bewirkte in beiden Fällen den sofortigen Wiederbeginn der Reaction.

Nun ist allerdings schon aus der ersten Mittheilung Sandmeyer's [2]) zu ersehen, dass Derselbe bei der Ueberführung der *m*-Diazobenzoësäure in *m*-Chlorbenzoësäure aus ähnlichen Gründen sich bereits verdünnter Salzsäure bediente.

Ich bemerkte aber bei obigen Versuchen, dass nach Zusatz genügender Wassermengen die Reaction auch in dem Falle wieder begann und zu Ende geführt wurde, wenn vorher die Gesammtflüssigkeit völlig auf Zimmertemperatur erkaltet war. Als neue Versuche direct mit 10 procentiger Salzsäure in der Kälte angesetzt wurden, zeigte sich ferner, dass es so grosser Mengen Kupferchlorür, wie sie Sandmeyer verwendete, hier garnicht bedarf, dass vielmehr minimale Mengen des Chlorürs zur Einleitung und Vollendung des Processes genügten. Es beruht dies anscheinend darauf, dass die Zwischenverbindungen des Kupferchlorürs mit den Diazosulfosäuren noch viel labiler sind als diejenigen mit den Diazokohlenwasserstoffen.

Andere Diazosulfosäuren, z. B. Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphtionsäure und Diazobenzolparasulfosäure, waren in gleicher Weise mit verdünnter Salzsäure in der Kälte unter Zusatz geringer Mengen Kupferchlorür in die entsprechenden Chlorsulfosäuren überzuführen. Die Zersetzung verläuft um so schneller, je löslicher die Diazosäure und die entstehende Chlorsulfosäure ist und kann bei schwerlöslichen Diazosäuren durch ständiges Rühren sehr beschleunigt werden. Selbstverständlich wirkt auch die Vermehrung des Kupferchlorürs bis zu einer gewissen Menge beschleunigend. Man kann aber dem Process die zur völligen Beendigung nöthige Zeit um so ruhiger gewähren, als die meisten Diazosulfosäuren bei Zimmertemperatur keine anderweitigen freiwilligen Zersetzungen erleiden.

Der Umstand, dass so geringe Mengen Kupferchlorür zur Einleitung des Processes genügten, führte mich nun weiter zu der Vermuthung, dass schon die schwache Oxydulschicht eines matten Kupfer-

---

[1]) Vergl. Deutsche Patentanmeldung c. 3171 vom 20. Januar 1890.
[2]) Diese Berichte XVII, 1633.

streifens, unter Bildung einer geringen Menge Kupferchlorür mit der Salzsäure, die gleiche Wirkung haben würde. Und in der That, wurde eine der oben genannten Diazosulfosäuren mit verdünnter Salzsäure angeführt und ein matter Kupferstreifen hineingestellt, so begann alsbald von dessen Oberfläche aus eine stetige Stickstoffentwicklung. Blanke Kupferdrehspähne hatten übrigens dieselbe Wirkung, indem ihre Oberfläche dabei schwach angegriffen wurde.

Aber nicht nur verdünnte Salzsäure bewirkte Zersetzung der Diazosulfosäuren bei Gegenwart von Kupfer. Die Stickstoffentwicklung trat auch ein mit verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Ameisensäure u. s. w., sowie mit Weingeist und Methylalkohol. Wie sich später herausstellte nehmen jedoch nur einige der genannten Substanzen als solche an der Reaction Theil.

Bei der Einwirkung des Weingeistes trat erhebliche Erwärmung und die am Geruch erkennbare Bildung von Aldehyd ein.

Besonders energische Gasentwicklung bewirkte 50 procentige Ameisensäure und es konnte leicht nachgewiesen werden, dass hierbei neben Stickstoff reichliche Mengen von Kohlensäure entweichen.

Um bei diesen Reactionen eine grössere wirksame Kupferoberfläche in Anwendung zu bringen, bediente ich mich anfangs wie Gattermann des durch Zinkstaub aus Kupfersulfatlösung gefällten Kupfers, welches bereits im Jahre 1879 von H. Müller und C. Pauly[1]) zur Darstellung von Kaliumnitrit empfohlen worden war, fand aber ebenfalls, dass dieses Präparat, selbst bei überschüssig angewendetem Kupfersulfat, schwer ganz zinkfrei zu erhalten ist. Auf die geringe Luftbeständigkeit des so erhaltenen Kupferpulvers haben bereits die Genannten hingewiesen. Da ich nun abgewogene Mengen verwenden wollte, das betreffende Präparat sich aber beim Trocknen an der Luft oxydirte, ohne übrigens seine Wirksamkeit zu verlieren, so bediente ich mich meistens des beliebige Zeit haltbaren und ebenso wirksamen Kupferoxyduls, welches schon Sandmeyer bei der Ersetzung der Amido- durch die Nitrogruppe[2]) und zwar in diesem Falle auch bereits in der Kälte arbeitend, verwendete. Kupferoxydul verhält sich bekanntlich starken Sauerstoffsäuren gegenüber wie ein Gemisch von metallischem Kupfer und Kupferoxyd und empfiehlt sich seiner Beständigkeit wegen auch zur Anwendung bei der eigentlichen Sandmeyer'schen Reaction, da es sich mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure etc. schnell zu Chlorür, Bromür u. s. w. umsetzt.

Als ich die Verdünnungsgrenze zu bestimmen suchte, bei welcher verschiedene Säuren noch eine Zersetzung der Diazosulfosäuren bei Gegenwart von Kupfer bewirken, fand ich, dass die Diazosulfosäuren

---

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. 11, S. 245; Chem. Ind. 1879, S. 160.
[2]) Diese Berichte XX, 1494.

sich auch in reinem Wasser bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxydul unter Stickstoffentwicklung auflösen.

Eine im Exsiccator getrocknete abgewogene Menge des eingangs erwähnten sauren diazonaphtalindisulfosauren Natriums wurde im Kohlensäurestrom der Zersetzung durch Wasser bei Gegenwart von Kupferoxydul in der Kälte unterworfen und der entwickelte Stickstoff im Schiff'schen Apparat gemessen. Das erhaltene Volumen betrug gegen 87 pCt. der auf wasserfreies Salz berechneten Gesammtmenge.

Diazonaphtalinsulfosäure, aus reinem Natriumnaphtionat erhalten, wurde ebenfalls in grösserer Menge der Zersetzung mit Wasser bei Gegenwart von Kupferoxydul unterworfen. Die Säure löste sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Erwärmung mit brauner Farbe schnell auf. Das in Lösung gegangene Kupfer betrug nur etwa den 5. Theil derjenigen Menge, welche zur Bildung einer Dinaphtyldisulfosäure erforderlich wäre. Die Bildung von α-Naphtolsulfosäure erscheint ausgeschlossen, denn diese würde sich in der schwach sauren Flüssigkeit mit der noch unzersetzten Diazosäure sofort zu dem bekannten kirschrothen Farbstoff combiniren. Am wahrscheinlichsten wäre die Bildung einer Dinaphtylätherdisulfosäure. Schwefelsäure fällt aus der wässrigen Lösung die entstandene Sulfosäure als halbfeste Masse aus, die sich in Wasser wieder sehr leicht mit gelbbrauner Farbe löst. Es gelang mir bisher leider nicht, aus diesem Reactionsproduct krystallisirbare, gut charakterisirte Substanzen zu erhalten, so dass ich mir die Aufklärung dieser Art der Zersetzung der Diazosulfosäuren noch vorbehalten muss.

50 procentige Ameisensäure löst dieselbe Diazonaphtalinsulfosäure bei Gegenwart von Kupferoxydul zu einer etwas heller gefärbten, stark gelbgrün fluorescirenden Flüssigkeit, die jedoch der Untersuchung ebensolche Schwierigkeiten entgegenstellte wie das mit Wasser erhaltene Product, das wahrscheinlich auch gleichzeitig damit entstanden war.

Es gelang jedoch, die Wirkungsweise der Ameisensäure in einem anderen Falle aufzuklären.

15 g des bereits mehrfach erwähnten sauren diazonaphtalindisulfosauren Natriums wurden mit 60 g 50 procentiger Ameisensäure übergossen und einige Kupferdrehspähne hineingelegt. Es begann sofort eine lebhafte Gasentwicklung, die nach einiger Zeit unter Bildung einer klaren, schwach bräunlich gefärbten Lösung beendet war. Die Flüssigkeit wurde von den Kupferspähnen abgegossen, der grösste Theil der überschüssigen Ameisensäure durch Abdestilliren entfernt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem Natriumcarbonat in der Wärme versetzt, einige Zeit gekocht und von dem geringen Niederschlag abfiltrirt. Aus dem durch Verdampfen entsprechend eingeengten Filtrat schied sich beim Erkalten ein Salz in kleinen Nadeln

ab, das abgesaugt, gepresst und getrocknet wurde. Es wog trocken 8 g. Aus diesem erhielt ich mit gleichen Theilen Phosphorpentachlorid bei Wasserbadtemperatur das Chlorid. Dieses wurde schon bei einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Petroleumäther in guten Krystallen gewonnen, welche bei 128° schmelzen.

Die hier verarbeitete Diazonaphtalindisulfosäure war schon auf anderem Wege als ein Derivat derjenigen Naphtalin-α-β-disulfosäure erkannt worden, welche zuerst von Armstrong bei der Sulfirung von naphtalin-β-sulfosaurem Salz, später auch durch directe Sulfirung von Naphtalin erhalten wurde[1]). Das reine Dichlorid dieser Säure schmilzt ebenfalls bei 128°.

Durch die Ameisensäure ist demnach hier die Diazogruppe einfach durch Wasserstoff ersetzt worden im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_5\begin{cases}N_2\\SO_3\\SO_3H\end{cases} + HCOOH = C_{10}H_6(SO_3H)_2 + CO_2 + N_2$$

Bemerkt sei noch, dass, wie ich durch Anwendung gewogener Kupferspähne feststellte, eine nur sehr geringe Menge Kupfer bei dem Process in Lösung geht, die Reduction somit wesentlich auf Kosten der Ameisensäure erfolgt.

Wie oben erwähnt, hatte ich schon früher beobachtet, dass Diazosulfosäuren bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxydul in der Kälte durch Weingeist unter Stickstoffentwicklung und Aldehydbildung gelöst werden. Man ist hierbei genöthigt, wasserhaltigen Alkohol zu verwenden, da bei Anwendung von zu hochprocentigem Alkohol wegen der Schwerlöslichkeit der Diazosulfosäuren in diesem Lösungsmittel die Reaction nicht eintrat. Die so erhaltenen Producte wurden seinerzeit nicht näher untersucht, weil ich glaubte, der Alkohol würde auch hier die bereits bekannte Wirkung haben, die Diazogruppe durch Wasserstoff oder vielleicht theilweise durch Aethoxyl zu ersetzen. Erst die Mittheilung Gattermann's über die Bildung von Diphenyl aus Diazobenzolsulfat mittelst Alkohol und Kupferpulver veranlassten mich zur Anstellung der folgenden Versuche.

Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphtionsäure wurde mit 1 Theil 85 proc. Alkohol zu einem Brei angerührt und allmählich in 2 Theile 85 proc. Alkohol eingetragen, dem portionsweise kleine Mengen Kupferoxydul — im Ganzen etwa 5 pCt. der Diazosulfosäure — zugefügt wurden. Nach beendeter Stickstoffentwicklung war die Hauptmenge in Lösung. Der ungelöste Theil bestand aus unangegriffenem Kupferoxydul, einer geringen Menge Naphtionsäure (die entweder durch

[1]) Vergl. A Bernthsen, diese Berichte XXII, 3327.

Reduction entstanden oder auch vielleicht trotz sorgfältig vorgenommener Diazotirung in dem Ausgangsmaterial enthalten war) und einem durch kaltes Wasser herauszulösenden Product, das im wesentlichen mit dem im Alkohol gelösten Hauptproduct identisch, nur etwas reiner war. Die stark aldehydhaltige alkoholische Lösung wurde zur Trockne gebracht. Ein kleiner Theil davon lieferte nach vorheriger Ueberführung in das Natronsalz ein Chlorid, das nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther bei 65—66° schmolz, demnach Naphtalin-*a*-sulfochlorid war. Der grössere Theil des zur Trockne gebrachten Rohproductes wurde direct nach der Methode von Kelbe und Armstrong mit 60—70 proc. Schwefelsäure im Dampfstrom behandelt. Es destillirte in reichlicher Menge Naphtalin, das constant bei 216° siedete und bei 80—81° schmolz.

Die aus dem Alkohol abgeschiedene wasserlösliche Substanz gab dieselben Producte.

Auch das mehrfach erwähnte saure diazonaphtalindisulfosaure Salz wurde der Behandlung von 85 proc. Weingeist bei Gegenwart von Kupferoxydul unterworfen. Aus dem Reactionsproduct wurde ein Natriumsalz gewonnen, das, schon in seinem Aeusseren dem mittelst Ameisensäure erhaltenen sehr ähnlich, dasselbe bei 128° schmelzende Chlorid wie jenes lieferte. Aus 15 g saurem diazonaphtalindisulfosauren Natrium wurden 6 g trockenes naphtalindisulfosaures Natrium erhalten.

Der Alkohol wirkt demnach in den beiden angeführten Fällen wesentlich unter Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff; denn die Bildung der nicht krystallisirenden Nebenproducte hier sowohl wie bei dem Versuch mit Ameisensäure darf man zum Theil dem gleichzeitig als Lösungsmittel nothwendigerweise vorhandenen Wasser zuschreiben, das, wie oben mitgetheilt, unter denselben Bedingungen zur Entstehung derartiger Substanzen führt.

Damit steht auch die Thatsache im Einklang, dass 50 proc. Ameisensäure bei Gegenwart von Kupferspähnen eine bessere Ausbeute ergab als verdünnter Alkohol mit Kupferoxydul. Die Reaction mit Ameisensäure verläuft nämlich auch bei kleiner wirksamer Kupferoberfläche relativ schnell, die mit Wasser nur langsam, wogegen bei Gegenwart von Kupferoxydul Wasser ebenso schnell zu reagiren scheint wie Alkohol.

Neuerdings habe ich beobachtet, dass die betr. Diazosulfosäuren mit Wasser auch bei Gegenwart einer geringen Menge Kupferchlorür reagiren. Diese Art der Zersetzung scheint aber bei Anwesenheit selbst stark verdünnter Salzsäure nicht zur Geltung zu kommen.

Die durch kleine Quantitäten Kupferchlorür hervorzurufende Reaction der Diazosulfosäuren mit Weingeist oder Ameisensäure gleicht — wenigstens ihrem äusseren Verlauf nach — vollständig der durch Kupferoxydul bewirkten.

Chemische Fabrik Grünau (Landshoff & Meyer), Mai 1890.

---

252. H. Hammerich: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Jod-*m*-Xylol und über die Oxydationsproducte desselben mittelst verdünnter Salpetersäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Rostock.)

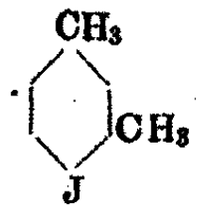
(Eingegangen am 10. Juni.)

Das Jod-*m*-Xylol wurde zuerst von Koch [1]) dargestellt und seine Eigenschaften nur oberflächlich untersucht.

Zur Gewinnung des Jod-*m*-Xylols wurden 60 g *m*-Xylidin mit Wasser versetzt und eine überschüssige Menge verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt. Darauf wurde unter Abkühlung des Kolbens in Eiswasser eine Lösung von 40 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugethan und die so erhaltene Auflösung von Diazoxylidinsulfat langsam mit einer concentrirten Lösung von 83 g Jodkalium versetzt. Nachdem die Reaction, die unter lebhafter Stickstoffentwicklung vor sich ging, beendet war, wurde das am Boden des Kolbens liegende, tiefbraun gefärbte Oel von der darüber stehenden Flüssigkeit (Xylenol) getrennt, mit etwas Natronlauge und darauf mit Wasser gewaschen und schliesslich über einem Stückchen festen Aetzkalis wiederholt destillirt.

Das so dargestellte Jod-*m*-Xylol $C_6H_3(CH_3)_2J$ bildet eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 232° siedet und das spec. Gew. 1.6609 bei 13° hat. In Kältemischung erstarrt sie nicht.

Als aus dem *m*-Xylidin durch Ersetzung der Amidgruppe durch ein Jodatom hervorgegangen, muss das Jod-*m*-Xylol die Constitution 1, 3, 4 haben:



[1]) Inaug.-Dissert., Rostock 1888.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Jod-*m*-Xylol.

Etwas Jod-*m*-Xylol wurde mit der zwei- bis dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen und längere Zeit (ca. 4 bis 6 Wochen) in einem verschlossenen Gefässe unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Das Ganze wurde zu einem dunkelbraun (bei monatelangem Stehen dunkelviolett) gefärbten Krystallbrei. Darauf wurde die überschüssige Schwefelsäure von dem Festen getrennt, letzteres mit Wasser ausgewaschen, mit etwas thioschwefelsaurem Natron geschüttelt und im Vacuum destillirt. Es geht hierbei das gebildete Dijodxylol über, welches sich beim Erkalten in feinen Nadeln ausscheidet, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurden.

Das Dijodxylol, $C_6H_2(CH_3)_2J_2$, stellt einen in schönen, langen weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisirenden Körper dar, dessen Schmelzpunkt bei 72° liegt. Es löst sich ausser in siedendem Alkohol sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln es in hexagonalen Säulen krystallisirt. Mit Methyljodid und Natrium in ätherischer Lösung längere Zeit (24 Stdn.) am Rückflusskühler erwärmt, giebt es keine Reaction. — Analyse:

0.1535 g Substanz gaben 0.108 g Jod, entsprechend 70.55 pCt. Jod. Berechnet 70.94 pCt. Jod.

Die von dem rohen Dijodxylol mittelst Absaugens getrennte Schwefelsäure wurde ebenso wie das zum Auswaschen des ersteren gebrauchte Wasser mit kohlensaurem Baryt versetzt, abfiltrirt und der Rückstand mit heissem Wasser digerirt. Beim Eindampfen des Filtrates schied sich ein in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwer lösliches Baryumsalz aus, welches als das der Jodxylolsulfonsäure $C_6H_2(CH_3)_2JSO_3H$ erkannt wurde.

Baryumbestimmung des lufttrockenen Salzes:

0.1049 g Substanz gaben 0.0185 g Baryum, entsprechend 17.63 pCt. Berechnet 18.07 pCt.

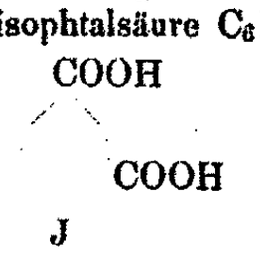
Beim Eindampfen der Mutterlauge bis beinahe zur Trockne schied sich ein leicht lösliches, jodfreies Salz in geringer Menge aus, welches wahrscheinlich xylolsulfonsaures Baryum ist.

II. Zur Oxydation des Jod-*m*-Xylols wurden 15 g desselben in einem geräumigen (2 L) Kolben mit einer grossen Menge verdünnter Salpetersäure (1 : 4) übergossen, sodass der Kolben ungefähr bis zur Hälfte davon angefüllt war, und alsdann circa 12 Stunden über freiem Feuer am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Salpetersäure von dem am Boden des Kolbens liegenden Reactionsproduct abgegossen und dasselbe in Aether gelöst. Alsdann wurde die ätherische Lösung zur Entfernung

geringer Mengen von Salpetersäure mit etwas Wasser gewaschen und mit kohlensaurem Ammoniak ausgeschüttelt. Aus der Lösung der Säuren in kohlensaurem Ammoniak wurden dieselben heiss mit verdünnter Salzsäure gefällt, mit Zink und Salzsäure die etwa gebildeten Nitroverbindungen reducirt und die einbasische Säure mittelst Wasserdampf übergetrieben. Die in weissen Flocken destillirende einbasische Säure erwies sich als jodfrei; auf eine nähere Untersuchung derselben konnte, da sie nur in geringer Menge entstanden war, nicht eingegangen werden.

Die zurückgebliebene zweibasische Säure wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und auskrystallisirt. Hierbei erwies sich nun die Säure als ein äusserst schwierig und schlecht krystallisirender Körper; Versuche, dieselbe aus anderen Lösungsmitteln, wie Benzol, Chloroform, Aether u. s. w., welche die Säure ziemlich leicht aufnehmen, krystallinisch zu erhalten, zeigte dasselbe Resultat: es blieb immer eine amorphe Masse zurück. Es wurde desshalb, um die Säure rein zu erhalten, das Baryumsalz derselben dargestellt und aus diesem erstere durch verdünnte Salzsäure heiss ausgefällt.

Die so dargestellte Jodisophtalsäure $C_6H_3(CO_2H)_2J$

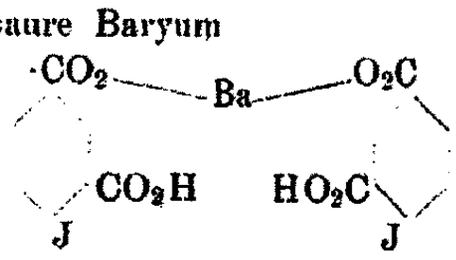


bildet eine amorphe, schwach bräunlich gelb gefärbte Masse, die bei 215° unter Bräunung schmilzt. — Analyse:

0.1066 g Substanz gaben 0.0458 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	43.49	42.96 pCt.

Das jodisophtalsaure Baryum



krystallisirt ohne Krystallwasser in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln. — Analyse:

0.0841 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0155 g Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.43	19.05 pCt.

253. B. Lepsius: Ueber die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper und die Benutzung desselben zu Demonstrationen.

[II. Abhandlung [1]).]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

4. Volumetrische Umwandlung von Schwefeldioxyd in Kohlenmonoxyd.

Der elektrisch zur Weissgluth erhitzte Kohlenstoff zersetzt das Schwefeldioxyd mit Leichtigkeit, indem er in demselben zu Kohlenoxyd verbrennt. Diese Thatsache lässt sich mit Hülfe des früher beschriebenen elektrischen Zersetzungsrohrs (siehe die erste Abhandlung über diesen Gegenstand, Fig. 1) volumetrisch illustriren. Man füllt das Rohr mit ungefähr 80 ccm trockenen Schwefeldioxyds, misst das Volumen durch Gleichstellen der Quecksilbersäulen und entzündet den Lichtbogen durch momentane Berührung der mit der Accumulatorenbatterie verbundenen Kohlenstäbe. Mit prächtig blau strahlendem Lichte verbrennt der weissglühende Kohlenstoff in dem Gase.

Augenblicklich erfüllt sich der ganze Gasraum mit weissen, von dem elektrischen Lichte magisch beleuchteten Wolken, welche die heftige Bewegung anzeigen, in die die Gasmasse durch den Lichtbogen versetzt wird und dem Beschauer einen überaus reizvollen Anblick gewähren. Das Volumen des Gases wächst zusehens, das Quecksilber wird bis in die Birne emporgedrängt, wo es nach 30 bis 40 Sekunden seinen höchsten Stand erreicht. Das Volumen ist constant geworden; die Schwefelwolken haben allmählich die kälteren Glaswände mit einem feinen, weissen, durchsichtigen Schleier überzogen; der Strom wird unterbrochen.

Man erkennt sogleich, dass das Volumen sich verdoppelt hat. Nach dem Ablassen des gestauten Quecksilbers und nach kurzer Abkühlungszeit wird die Messung vorgenommen: Aus einem Raumtheil Schwefeldioxyd sind zwei Volumina Kohlenmonoxyd entstanden, indem der Schwefel ausgeschieden wurde.

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{SO_2} + 2C = S + \underset{2\ \text{Vol.}}{2CO}.$$

Hat man das abgefüllte Quecksilber wieder aufgegossen, so giebt sich das am geöffneten Hahne angezündete Gas durch seine rein blaue Flamme als Kohlenoxyd zu erkennen.

---

[1]) Vergl. diese Berichte XXIII, 1418—1428.

5. Volumetrische Bildung und Zersetzung des Schwefeldioxyds.

Mit dem vorigen Versuche lässt sich die volumetrische Darstellung des Schwefeldioxyds zweckmässig vereinigen.

Man benutzt dazu das Zersetzungsrohr, welches in der vorigen Abhandlung in Fig. 2 abgebildet ist. In den völlig mit Quecksilber gefüllten Apparat werden bei einer Zeigerhöhe von ca. 300 mm ungefähr 80—100 ccm Sauerstoff eingesaugt. In diesen wird von unten ein Stückchen Schwefel, welches an dem einen Ende eines starken U-förmig umgebogenen Kupferdrathes festgeschmolzen ist, eingeführt und an den zur Berührung gebrachten Kohlenstäben durch ein momentanes Schliessen des elektrischen Stromes entzündet.

Es verbrennt ohne Volumvergrösserung mit blauem Lichte.

Man entfernt den Draht, senkt den Apparat zur Verdichtung des Gases bis zur Rohrwanne herab und zersetzt, wie beim vorigen Versuche das gebildete Dioxyd durch den elektrisch glühenden Kohlenstoff. Der eben verbrannte Schwefel wird wieder abgeschieden, das entstandene Kohlenoxyd zeigt nach der Messung das doppelte Volumen:

$$\underset{1\text{ Vol.}}{O_2} + S = \underset{1\text{ Vol.}}{SO_2}.$$

$$\underset{1\text{ Vol.}}{SO_2} + 2C = S + \underset{2\text{ Vol.}}{2CO}.$$

6. Raumgleichheit von Wasserstoff und Acetylen.

Dass das Acetylen denselben Raum einnimmt, wie der darin befindliche Wasserstoff, hat Berthelot [1]) im Jahre 1863 festgestellt. Will man diese Thatsache in der Vorlesung zeigen, so lässt sich dazu der mit Steigrohr versehene Apparat (Fig. 1) zweckmässig benutzen.

Der Apparat wird mit gut getrocknetem Wasserstoff — etwa 50—60 ccm — beschickt. Beim Entzünden des Lichtbogens erglüht der Kohlenstoff mit weissem Lichte. Wie Böttger [2]) bereits für den Inductionsfunken angab, so macht sich auch hier die Thatsache geltend, dass cet. par. der Lichtbogen im Wasserstoff, vermöge dessen grösserer Leitungsfähigkeit, eine grössere Entfernung der Pole als in anderen Gasen gestattet, ohne zu erlöschen. Das Gas dehnt sich durch Temperaturerhöhung aus und drängt das Quecksilber in das Steigrohr; unterbricht man aber nach einiger Zeit den Strom, so stellt

---

[1]) Ann. Chim. Phys. III, 67, pag. 65—68.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 90, pag. 34.

es sich nach der Abkühlung, vorausgesetzt, dass der Apparat und das Gas ganz trocken gewesen, wieder genau in's Niveau ein.

Das gebildete Acetylen nimmt somit denselben Raum ein, wie der ihm entsprechende Wasserstoff:

$$H_2 + 2C = C_2H_2.$$
1 Vol. 1 Vol.

Schon die Lichtdauer von einer halben Minute genügt, um das gebildete Aethin mit Hülfe seiner charakteristischen Eigenschaften nachzuweisen. Man setzt auf den erkalteten Apparat mit Hülfe eines Gummiröhrchens einen kleinen Trichter, verdrängt aus dem engen Theil die Luft durch ein Paar Tropfen Quecksilber, füllt ihn mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung [1]) und saugt davon, durch Ablassen von Quecksilber, einige Cubikcentimeter ein. Augenblicklich bildet sich an den Wandungen des Apparates, da wo die Flüssigkeit herabläuft, das schön rothe Acetylenkupfer, indem das Volumen dabei abnimmt. Zur genauen Messung derselben giesst man auf das andere Quecksilberniveau eine gleich hohe Säule der Absorptionsflüssigkeit.

Bei einer Lichtdauer von einer Minute und einer Strommenge von ca. 3 Amp. erhielt ich eine Acetylenmenge von 10 pCt. des angewandten Wasserstoffs.

Um die explosiven Eigenschaften der Kupfer- (oder Silber-)verbindung zu zeigen, drückt man die Flüssigkeit mit Hülfe eines an Stelle des Trichters aufgesetzten, gebogenen Glasröhrchens sammt dem Niederschlag in ein Becherglaschen über, filtrirt auf dem Saugfilter und wäscht mit wenig Ammoniak nach. Der getrocknete Niederschlag explodirt durch Wärme oder Stoss.

7. Wasserzersetzung mit Hülfe des elektrisch glühenden Kohlenstoffs.

a) Einwirkung auf gasförmiges Wasser.

Das sogenannte »Wassergas« spielt neuerdings in der Heiz- und Beleuchtungstechnik eine so wichtige Rolle, dass seine Darstellung in der chemischen Vorlesung nicht unterlassen werden kann. Man pflegt dieselbe zu zeigen, indem man Wasserdampf durch ein zum Glühen erhitztes, mit Kohlenstücken gefülltes Rohr leitet und die nicht condensirbaren Gase im Gasometer auffängt. Viel einfacher und bei weitem schöner gestaltet sich der Versuch, wenn man den Wasserdampf durch die elektrisch glühende Kohle zersetzt.

Ein Glasballon von 15—20 ccm Durchmesser wird, der Hals nach unten gerichtet, am Statif befestigt. Er ist an zwei gegenüberliegen-

[1]) In Ermangelung einer Cuprolösung kann man sich zum Nachweis auch einer ammoniakalisch gemachten Silbernitratlösung bedienen.

den Seiten tubulirt. Man macht sich daraus eine elektrische Lampe, indem man von beiden Seiten mit Hülfe von Gummistopfen Kupferstäbe einführt [1]), welche mittels federnder Zwingen 5 mm dicke Kohlenstäbe tragen. Die inneren Spitzen derselben laufen ca. 5 ccm an einander vorbei und haben einen seitlichen Abstand von einander von ca. 3 mm. Die äusseren Enden der Kupferstangen sind durch Klemmschrauben mit den Accumulatoren verbunden.

Der Hals des Ballons ist mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen, durch den ein Glasrohr bis in die Nähe der Kohlenstäbe, ein anderes bis zum inneren Stopfenrande geht. Man jagt mit einem starken Wasserdampfstrom die Luft aus dem Ballon, indem man die erstere der beiden Röhren mit dem Vorlesungsdampfkessel oder einem Kolben verbindet, indem etwas Wasser durch eine starke Flamme zu lebhaftem Sieden erhitzt wird. Das andere Rohr verbindet man, wenn alle Luft ausgetrieben, mit dem unteren Tubus eines gläsernen Vorlesungsgasometers oder mit einem Glasrohr, welches unter einem mit Wasser gefüllten und in der Wasserwanne umgedrehten Cylinder endet.

Die Wasserdampfblasen condensiren sich, sowie sie in das kalte Wasser des Gasometers bezw. der Wanne eintreten, mit hörbarem Geräusch. Entzündet man aber den Lichtbogen im Ballon durch momentane Berührung der Kohlen, so hört sofort das Condensationsgeräusch auf und es beginnt eine starke Gasentwicklung, welche so lange anhält, wie der Lichtbogen brennt.

Die weissglühende Kohle verbrennt im Wasserdampf; am stärksten die negative. Daher ist es zweckmässig, wie oben angegeben, für diesen Versuch stärkere Elektroden zu wählen, als für die früheren Versuche, in denen nur kleine Gasmengen zersetzt werden.

Da unter den vorliegenden Umständen eine Ueberhitzung und Gefährdung des Apparates nicht zu befürchten ist, so kann man die Stromstärke bis auf 10—20 Ampères steigern, wodurch die Gasentwicklung eine äusserst lebhafte wird. In kurzer Zeit erhält man mehrere Liter des Gases.

Die Zersetzungsproducte des Wassers im Lichtbogen sind dieselben, wie bei der gewöhnlichen Wassergasbereitung. Es besteht aus gleichen Raumtheilen Wasserstoff und Kohlenoxydgas, wie man durch die Verpuffung mit dem halben Raumtheil Sauerstoff leicht zeigen kann. Es verbrennt mit nichtleuchtender Flamme und eignet sich wegen seiner hohen Verbrennungswärme zur Erzeugung hoher Temperaturen. Leitet man es in einen Daniell'schen oder Linnemann'schen Brenner, so

---

[1]) Die Kupferstangen sind 20 cm lang und sollen im Stopfen leicht beweglich sein, damit man sie in dem Maasse, wie die Kohle verbrennt, nachschieben kann.

kann man damit Platin schmelzen und Silber verdampfen, ein intensives Kalk- oder Zirkonlicht herstellen, u. s. w.

Wollte man ein Beispiel für die mannichfache Formveränderung der Energie aufsuchen, wie ich es vor Kurzem für einen öffentlichen Vortrag zu thun in der Lage war, so würde man kaum ein lehrreicheres finden, wie diesen Versuch. In dem als Kraftquelle benutzten Gasmotor wird die chemische Energie des Gases in mechanische Arbeit, in der damit verbundenen Dynamomaschine die mechanische Arbeit unter Benutzung des magnetischen Feldes in elektrische Energie verwandelt. Zwischen den Kohlenstoffen des Wassergasapparates wird die elektrische Spannung unter sonnenähnlicher Lichtentfaltung in Wärme umgesetzt und der weissglühende Kohlenstoff ertheilt dem Wasser wieder chemische Energie, welche sich im Daniell'schen Hahn in platinschmelzende Hitze, auf der Zirkonplatte in strahlende Energie verwandelt.

Wollte man das Wassergas wieder in den Gasmotor leiten, so würde man einen Kreisprocess herstellen, in welchem fortgesetzte Energieverwandlung herrscht, wenn man für einen Augenblick von den Energieverlusten absieht, ein perpetuum mobile.

b. Einwirkung auf flüssiges Wasser.

Fast noch schöner und überraschender gestaltet sich der Versuch, wenn man den Lichtbogen nicht auf das gasförmige, sondern auf das flüssige Wasser einwirken lässt.

Man befestigt zu diesem Zweck den mit Kohlepolen versehenen Glasballon aufrecht am Statif, setzt auf den Hals ein Gasableitungsrohr und stellt in dem fast ganz mit Wasser gefüllten Ballon durch vorübergehendes Berühren der Kohlen einen Lichtbogen von mehreren Millimetern her. Bei starkem Strom erhält man sofort eine rapide Entwicklung von »Wassergas«. Die Kohlen werden weissglühend, das Wasser erhitzt sich mehr und mehr und beginnt schliesslich zu kochen.

Auch unter diesen Umständen ist die Wasserzersetzung im wesentlichen ein Reductionsprocess:

$$H_2O + C = H_2 + CO,$$

indem der durch die elektrische und thermische Einwirkung bei der Wasserzersetzung frei werdende Sauerstoff den weissglühenden Kohlenstoff sofort zu Kohlenoxyd verbrennt. Ist das Wasser jedoch nicht absolut rein und daher leitend, so bemerkt man schon vor der Entzündung des Lichtbogens eine Wasserelektrolyse, indem winzige Gasbläschen an den Kohlen aufperlen, um so reichlicher, je weniger die Kohlen von einander entfernt sind. Allein diese Beimischung von Knallgas ist der Wassergasentwicklung gegenüber ganz verschwindend.

Das »Wassergas« wird entweder über dem Kolben an einem zur Spitze ausgezogenen Rohr entzündet, oder, wie vorher, im Gasometer oder in der pneumatischen Wanne aufgefangen. Ist es Einem nur darum zu thun, die Bildung des Gases zu zeigen, so kann man sich damit begnügen, die Kohlen, deren Kupferstangen in diesem Falle zur isolirten Handhabung durch Glasröhren gesteckt sind, unter einer in der pneumatischen Wanne mit Wasser gefüllten Glocke im Wasser zur Berührung zu bringen, worauf sich dieselbe alsbald mit Wassergas anfüllt. Zur besseren Einstellung des Lichtbogens werden in diesem Falle die Elektroden von zwei Statifen gehalten.

Ueber ähnliche Reductionen anderer Flüssigkeiten werde ich demnächst berichten.

Frankfurt a./Main, im Mai 1890.

Chemisches Laboratorium des physikalischen Vereins.

---

254. B. Lepsius: Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der Valenz.

[III. Abhandlung [1]).]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper.

Unabhängig von jeder Theorie lässt sich der Begriff der Valenz definiren, wenn man diejenigen Wasserstoffvolumina mit einander vergleicht, welche aus gleichen Raumtheilen der leichtesten gasförmigen Hydride verschiedenwerthiger Elemente erhalten werden. Bezeichnet man das kleinste so zu erhaltende Wasserstoffvolumen mit 1, so lassen sich alle übrigen durch ganze Zahlen ausdrücken, welche die Valenz des hydrirten Elementes bestimmen.

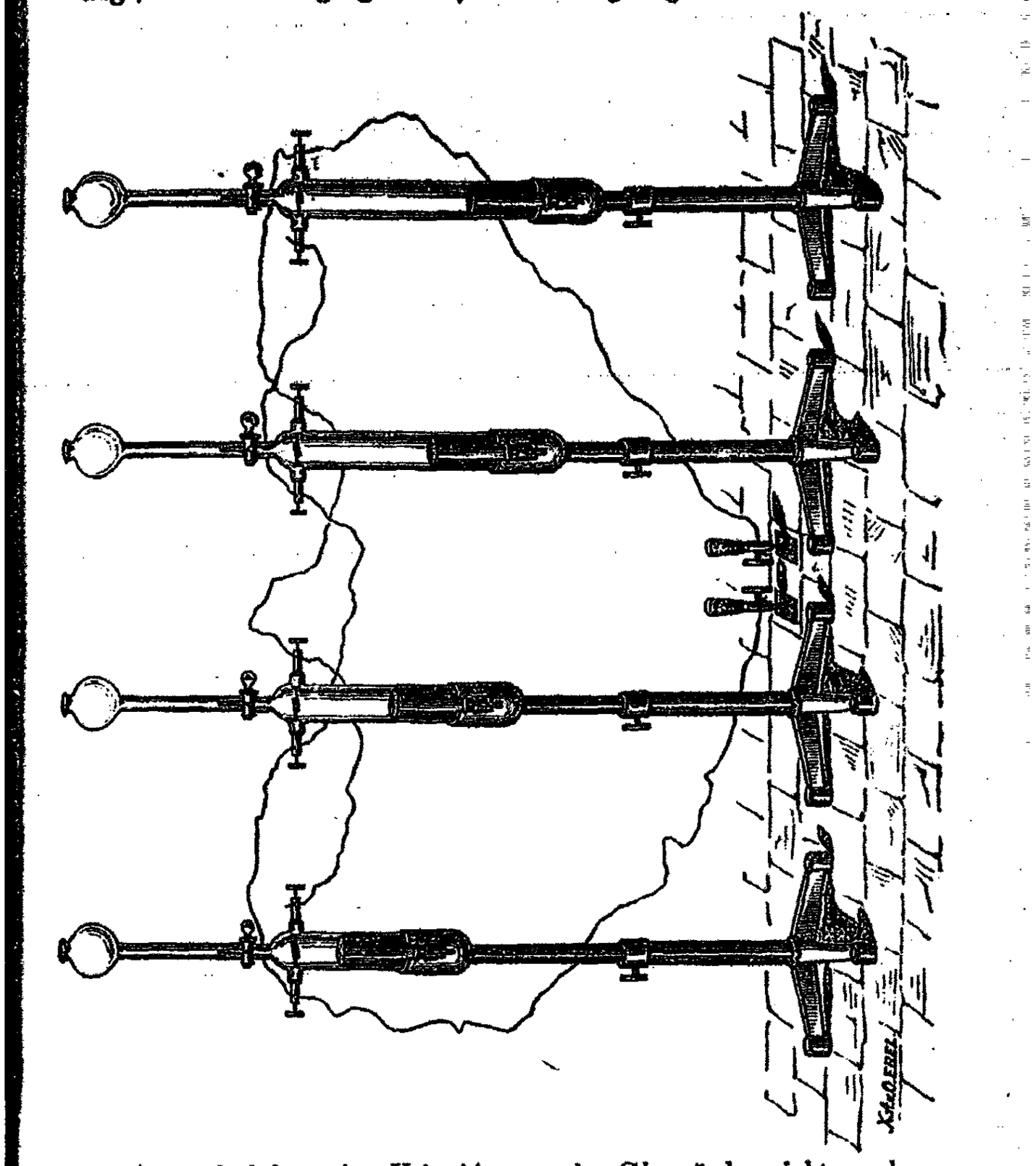
Auf dieser Betrachtungsweise ist das System der heutigen Chemie begründet. Die Demonstration derselben gehört somit zu den Fundamentalversuchen der chemischen Vorlesung.

Unter Benutzung der in der ersten Abhandlung bereits beschriebenen Zersetzungsapparate lässt sich dieser Versuch mit Hülfe des Lichtbogens ohne Schwierigkeit und mit geringem Zeitaufwande in folgender Weise zur Ausführung bringen.

---

[1]) Vergl. diese Berichte XXII, 1418 und die vorige Abhandlung.

In der beigefügten Skizze sind vier dergl. Apparate neben einander angeordnet. Damit nicht zu viel Quecksilber für den Versuch benöthigt werde, haben dieselben nicht einen Rohrdurchmesser von 40 mm, sondern nur von 35 mm, was für den vorliegenden Fall genügt, da die Zerlegung der Hydride nur geringe Stromstärke beansprucht und daher eine Ueberhitzung der Glaswände nicht zu befürchten ist. Der Rauminhalt ist den aufzunehmenden Gasmengen angepasst und beträgt ungefähr 150, 200, 250 bezw. 300 ccm.



Wie die Abbildung zeigt, sind die Apparate mit den Polen der Accumulatorenbatterie oder der Dynamomaschine in der Weise ver-

banden, dass sie neben einander geschaltet sind, wodurch eine gleichzeitige Zersetzung der Gase ermöglicht wird. Damit kein »Kurzschluss« in der Leitung stattfinde, müssen die leitenden Drähte oder Schnüre gut isolirt sein und die Apparate nicht zu nahe an einander gestellt werden.

Man füllt die Apparate mit gleichen Raummengen, etwa 100 ccm, von Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Methan, indem man den Gaszuführungsschlauch, aus welchem die Luft bereits verdrängt ist, mit dem bis zur äussersten Hahnspitze mit Quecksilber gefüllten Apparat verbindet und die nöthige Quecksilbermenge ablaufen lässt.

Während die drei letzteren Gase vor der Vorlesung eingefüllt werden können, so wird das Jodwasserstoffrohr, das kleinste, erst kurz vor dem Versuche in der unten angegebenen Weise gefüllt.

Die oberen Hähne und alle Quecksilberniveaus befinden sich in gleicher Höhe, letztere kann durch einen Zeiger markirt werden.

Man entzündet nunmehr den Lichtbogen, zuerst im Jodwasserstoff, dann in den übrigen Apparaten entweder nach einander oder, wenn die Zeit drängt, gleichzeitig. Der ganze Versuch dauert übrigens nur wenige Minuten.

Mit prachtvoll blauviolettem Lichte erglänzt der elektrische Bogen im Jodwasserstoff. Der ganze Raum erfüllt sich sofort mit Joddämpfen. Das Volumen wird trotz der Erwärmung sogleich erheblich geringer, während das in Freiheit gesetzte Jod sich an den Wandungen niederschlägt oder sich mit dem Quecksilber verbindet. Damit durch das Steigrohr keine Luftblasen eingesaugt werden, muss sofort Quecksilber nachgegossen werden. In wenigen Augenblicken ist die Zersetzung beendet.

Im Schwefelwasserstoff ist eine deutlich bemerkbare bläuliche Färbung des hellstrahlenden Lichtbogens zu erkennen. Aehnlich wie bei der Dioxydzersetzung werden sofort reichliche Schwefelwolken ausgestossen, welche die Wandungen mit einem weissen durchsichtigen Niederschlage überziehen. Durch die Erwärmung dehnt sich das Gas beträchtlich aus, das Quecksilber steigt in die Birne, und nach kurzer Zeit ist die Zersetzung beendet. Nach dem Auslöschen des Lichtbogens fällt es wieder in dem Maasse, wie der Apparat sich abkühlt.

Die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs gewährt einen ebenso reizvollen Anblick. Der Lichtbogen ist blendend roth. Unter starker Volumvergrösserung werden rothe Wolken von Phosphor gebildet. Die Glaswände überziehen sich mit einem Anflug von rothem Phosphor, welchem aber viel gelber Phosphor beigemischt ist. Nach längstens einer Minute hat das Quecksilber seinen höchsten Stand erreicht, der Lichtbogen wird unterbrochen.

Aus dem Methangase scheidet der weissglühende Lichtbogen schwarze Wolken von Kohlenstoff ab, welche namentlich den oberen Theil des Gefässes mit einem undurchsichtigen Schleier überziehen und allmählich den Lichtbogen zu verdunkeln beginnen.

Die Raumvermehrung macht sich noch stärker bemerkbar, als beim vorigen Gase, aber nach kurzer Brennzeit ist auch hier das Volum ein constantes geworden.

Man überlässt die Apparate einige Zeit der Abkühlung, füllt, wo es nöthig ist, das überschüssige Quecksilber ab und stellt, wenn die Temperaturen sich ausgeglichen haben, das Quecksilber ins Niveau.

Das Verhältniss der resultirenden Wasserstoffmengen [1]) ergiebt sich auf den ersten Blick. Sind 100 ccm angewandt worden, so betragen dieselben bezw. 50, 100, 150 und 200 ccm. Die Volumina verhalten sich wie 1 : 2 : 3 : 4, die hydrirten Elemente haben nach der oben angegebenen Definition dem Wasserstoff gegenüber die Valenzen I, II, III und IV.

Die Ergebnisse des Versuchs sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

No.	Hydride von	Jod	Schwefel	Phosphor	Kohlenstoff
1.	Angewandte ccm der Hydride	100	100	100	100
2.	Erhaltene ccm Wasserstoff	50	100	150	200
3.	Verhältniss der erhaltenen Volumina	1	2	3	4
4.	Valenz der hydrirten Elemente	I	II	III	IV
5.	Relative Anzahl und Art der Hydridmolekeln	2 H J	2 H_2S	2 H_3P	2 H_4C
6.	der daraus erhaltenen Wasserstoffmolekeln	H_2	2 H_2	3 H_2	4 H_2

Die zu diesem Versuche verwendeten Gase müssen möglichst trocken und rein sein. Ihre Darstellung geschieht zweckmässig, zumal bei so kleinen Mengen, wie sie hier benöthigt werden, in folgender Weise.

Zur Bereitung von Jodwasserstoff werden einige Gramme geschmolzener Phosphorsäure mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumjodid, in fein gepulvertem Zustande innig vermischt, im Reagenzrohr über der Bunsenflamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt.

---

[1]) Dass der Wasserstoff kleine Mengen von Acetylen enthält, beeinträchtigt das Resultat selbstverständlich in keiner Weise, da dieses Gas denselben Raum einnimmt.

Man fängt das entweichende Jodwasserstoffgas durch Luftverdrängung in einem Glascylinder von ca. $^1/_2$ L Inhalt auf, der durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Das Zuführungsrohr reicht bis auf den Boden. Bis zum Gebrauch in der Vorlesung wird der gefüllte Cylinder, durch Quetschhähne verschlossen, aufbewahrt. Zur Beschickung des Zersetzungsapparates wird schliesslich das bis zum Boden reichende Rohr mit dem oberen Hahn desselben verbunden und das Gas durch Ablaufenlassen von Quecksilber schnell eingesaugt, während durch das kurze Rohr der anderen Bohrung Luft in den Cylinder eintritt.

Wie schon bemerkt, müssen die anderen Apparate bereits gefüllt sein. Die Messung muss sogleich ausgeführt werden, weil das abschliessende Quecksilber das Gas langsam zu zersetzen beginnt. Da diese Zersetzung jedoch in demselben Sinne verläuft, nämlich unter Wasserstoffabscheidung, wie die spätere durch den Lichtbogen, so wird das Resultat des Versuchs dadurch nicht beeinträchtigt.

Der Schwefelwasserstoff wird in bekannter Weise aus Antimonsulfid und Salzsäure im geräumigen mit Hahntrichter und Ableitungsrohr versehenen Reagenzrohr dargestellt.

Der Phosphorwasserstoff wird, wie dies von Hofmann[1]) angegeben ist, in ähnlicher Weise durch die Einwirkung von Kalilauge auf Jodphosphonium bereitet; da das so bereitete Gas nicht selbstentzündlich ist, so ist die Abhaltung der Luft nicht nothwendig. Dieselbe muss natürlich aus Reagenzrohr und Schlauch völlig ausgetrieben sein, ehe das Gas in den Apparat eingesaugt wird, weil ein lufthaltiges Gas beim Entzünden des Lichtbogens zu unangenehmen Explosionen führen würde.

Das Methan wird, wie gewöhnlich, durch Erhitzen von trockenem Natriumacetat und trockenem Natronkalk im schwerschmelzbaren Reagenzrohre dargestellt. Um es völlig zu trocknen, ist es nothwendig, noch ein Röhrchen mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure einzuschalten.

Die Reinigung der gebrauchten Zersetzungsapparate geschieht, wie ich dies bereits früher erwähnt habe, am einfachsten und erfolgreichsten durch anhaltendes Schütteln mit Wasser und Seesand.

Auch bei diesen Versuchen hatte ich mich der eifrigen Unterstützung meines Assistenten, Hrn. E. Sack, zu erfreuen.

Frankfurt a. M., im Mai 1890.

Chemisches Laboratorium des physikalischen Vereins.

[1]) Hofmann, diese Berichte IV, 200.

255. Robert Otto und Adelbert Rössing: Entgegnung auf Hrn. Arthur Michael's »Bemerkung zu der Abhandlung von Otto und Rössing über die Ersetzbarkeit des Natriums im Phenylsulfonessigäther durch Alkyle«.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Wiederholung der von A. Michael im Verein mit A. M. Comey bezw. G. M. Palmer beschriebenen Versuche der Synthese von Homologen des Phenylsulfonessigäthers aus Halogenverbindungen von Alkylen und Natriumphenylsulfonessigäther [1]) führte uns, wie wir im letzten Jahrgange dieser Berichte mitgetheilt haben [2]), nur zu negativen Ergebnissen. Als wir die Lösung der Natriumverbindung des Esters in absolutem Alkohol mit Jodäthyl am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmten, fand unter keinen Umständen Eintritt des Alkyls des Jodäthyls für das Natrium des zusammengesetzten Aethers, also Bildung des Esters der Phenylsulfonäthylacetsäure gemäss der Gleichung:

$$CHNaSO_2C_6H_5 . COOC_2H_5 + C_2H_5J = NaJ + CHC_2H_5SO_2C_6H_5 . COOC_2H_5$$

statt, vielmehr konnte aus der Flüssigkeit als einziges wesentliches Zersetzungsproduct des Natriumphenylsulfonacetesters nur Methylphenylsulfon isolirt werden. Zu ganz analogen Resultaten führten die Versuche mit Jodallyl und Benzylchlorid, so dass wir die oben erwähnte Abhandlung mit dem Anheimgeben an die HH. Michael, Comey und Palmer schlossen, die Widersprüche, welche in den Ergebnissen ihrer und unserer Versuche lägen, auf ihren Grund zurückzuführen. Nun hat kürzlich Hr. A. Michael unter Hinweis auf einen neuen von ihm allein unternommenen Versuch, bei welchem er durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Lösung von Natriumphenylsulfonacetsäureäther in absolutem Alkohol in Uebereinstimmung mit seinen früheren Angaben α-Phenylsulfonbuttersäureäther erhalten haben will, welcher bei 62—63° schmolz und »alle Eigenschaften der schon vorher beschriebenen Verbindung zeigte«, geglaubt, den Grund unserer negativen Ergebnisse »mit grosser Wahrscheinlichkeit« in der Verwendung eines nicht völlig absoluten Alkohols, wodurch die Bildung

[1]) Ueber einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigsäureäthers. Amer. Chem. Journ. V, 116—119. I. A. diese Berichte XVI, 2300. Einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigäthers. Amer. Chem. Journ. VII, 65—71. Diese Berichte XVIII, Ref. 380.

[2]) Vergl. die betr. Abhandlung: Zur Frage nach dem Verhalten der Halogenverbindungen von Alkoholradicalen gegen die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthyläthers.

von Aetznatron und demnächst die Sulfonspaltung bedingt wäre, erblicken zu dürfen [1]).

Diese Auslassungen veranlassen uns zu nachstehender Entgegnung, nachdem wir die Frage nach der Ersetzbarkeit des Natriums in Natriumphenylsulfonacetester durch Aethyl bei Einwirkung von Jodäthyl und Bromäthyl von Neuem experimentell geprüft haben.

Wir bemerken zunächst, dass wir zu unseren früheren Versuchen den gewöhnlichen, ungefähr 98procentigen absoluten Alkohol des Handels angewandt haben. Der Bedeutung, welche das Wasser desselben für die Bildung des Methylphenylsulfons besitzt, sind wir uns und wie es scheint entgegen der Annahme des Hrn. Michael voll und ganz bewusst gewesen. Dieses dürfte aus dem folgenden Satze, welcher sich unmittelbar an die Darlegung der misslungenen Versuche der Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumphenylsulfonacetsäureester in unserer früheren Abhandlung anschliesst, unzweifelhaft zu entnehmen sein:

»Wenn es somit aufgegeben werden musste, das Natrium des Phenylsulfonacetsäureesters durch Aethyl bei Einwirkung von Jodäthyl in Alkohol zu ersetzen, blieb noch übrig, die Substitution bei Ausschluss von Wasser zu versuchen.«

Dementsprechend wurden mehrere Gramm trockenen Phenylsulfonnatracetsäureestere im geschlossenen Rohre mehrere Stunden mit dem mehrfachen Volumen Jodäthyl zunächst auf 100°, dann, als keine Reaction eintrat, auf 120° und, als auch bei dieser Temperatur keine Einwirkung stattfand, auf 140—150° erhitzt. Nun hatte allerdings eine Einwirkung stattgefunden, aber keineswegs in dem erhofften Sinne, denn der Rohrinhalt enthielt reichlich freies Oel und hinterliess nach dem Verdunsten des Jodäthyls bei der Behandlung mit Wasser etwas Methylphenylsulfon. Bromäthyl wirkte ebenfalls auf den trockenen Phenylsulfonnatracetsäureester nicht ein, selbst nicht unter Druck und bei etwa 125°.

Wir haben nun nochmals einige Gramm der völlig trockenen Natriumverbindung in fein zerriebenem Zustande mit dem mehrfachen Volumen reinen, alkoholfreien, trockenen Bromäthyls 12 Stunden in geschlossener Röhre auf etwa 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre, deren Inhalt durchaus unverändert erschien, zeigte sich kein Druck. Das von dem Bromäthyl, welches nichts Wägbares aufgenommen hatte, mechanisch getrennte Unlösliche bestand aus der unveränderten Natriumverbindung des Esters, löste sich bis auf einen geringen Rest in kaltem Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, die

---

[1]) A. Michael: Bemerkung zu der Abhandlung von Otto und Rössing über die Ersetzbarkeit des Natriums im Natriumphenylsulfonessigäther durch Alkyle. Diese Berichte XXIII, 669—671.

nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether bei 111° schmelzende Phenylsulfonacetsäure abtrat. Das Wasserunlösliche gab bei der Behandlung mit Aetznatron lediglich bei 86—88° schmelzendes Methylphenylsulfon, bestand demnach wohl aus regenerirtem Phenylsulfonacetsäureäther.

Bekanntlich ist es kaum möglich, völlig absoluten Alkohol darzustellen und diesen bei Versuchen, wie die, um welche es sich handelt, sind, vor Wasseraufnahme zu schützen, da völlig absoluter Alkohol zu den hygroskopischsten Substanzen gehört. Den Alkohol, welchen wir zu den nunmehr zu beschreibenden Versuchen anwandten, haben wir aus absolutem Alkohol des Handels in der Weise dargestellt, dass wir denselben nach einander je einmal über geglühter Potasche und Aetzkalk und schliesslich zweimal über Natrium rectificirten, indem wir das Destillat jedesmal in einer luftdicht mit der Destillirröhre verbundenen und mit Chlorcalciumröhre verschlossenen tubulirten Vorlage auffingen und bis zur weiteren Benutzung sorgfältig in einem sehr gut verschlossenen Gefässe aufbewahrten. Wir bemerken, dass es uns auf diese Weise nicht gelungen ist, einen Alkohol zu erhalten, welcher die bekannte Probe von Claus [1]) mit Anthrachinon und Natriumamalgam völlig hielt.

Zu den Versuchen dienten je 5 g des reinen, trockenen, bei 41—42° schmelzenden Phenylsulfonacetsäureesters. Diese wurden in etwa 200 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in etwa 20 ccm Alkohol, welche in einem Kölbchen mit Chlorcalciumverschluss bereitet war, dann mit etwa 5 g reinen Jodäthyls, statt 3.5 g d. i. die äquimoleculare Menge, vermischt und theils in einem Kolben am Rückflusskühler mit Chlorcalciumverschluss (a), theils in einem zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade (b) erhitzt.

I a. Dauer des Erhitzens ungefähr 20 Stunden. Reaction der Flüssigkeit deutlich alkalisch. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Wasserbade mit Wasser versetzt, das dabei sich abscheidende Oel von der stark alkalischen wässrigen Flüssigkeit durch Aufnahme in Aether getrennt, Verdunstungsrückstand der Ausschüttelung in Alkohol aufgenommen und fractionirt krystallisirt.

1. Krystallisation: Schmelzpunkt 68—78°.
2. Krystallisation: Schmelzpunkt 82—87°.

Beide Fractionen gaben wie der Verdunstungsrückstand der Mutterlauge von 2 bei der Behandlung mit Natronlauge lediglich Methylphenylsulfon vom Schmelzpunkt 86—88°.

I b. Dauer des Erhitzens 20 Stunden. Beim Oeffnen der Röhre kein Druck. Aufarbeitung der alkalisch reagirenden alkoholischen Flüssigkeit wie bei I a.

---

[1]) Diese Berichte X, 927.

1. Krystallisation: Schmelzpunkt 70—80°.
2. Krystallisation: Schmelzpunkt 68—83°.

Beide gaben bei der Behandlung mit Aetznatron nur Methylphenylsulfon (Schmelzpunkt 86—88°).

Zu den folgenden Versuchen wurde der Rest des bei den vorigen nicht verbrauchten Alkohols noch einmal über einer grossen Menge Natrium destillirt.

II a u. b. Das bei beiden Versuchen aus der alkalischen Flüssigkeit nach dem Verdunsten des Alkohols mit Wasser abgeschiedene Product bestand lediglich aus gegen 88° schmelzendem Methylphenylsulfon. Die alkalische wässrige Flüssigkeit gab nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure an Aether nichts ab: Abwesenheit von unzersetztem Phenylsulfonessigester sowie von Phenylsulfonessigsäure.

Bei diesen Versuchen wurde also in Uebereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen weder bei 62—63° schmelzender α-Phenylsulfonbuttersäureäther, noch das bei der Sulfonspaltung daraus hervorgehende, bei 45° schmelzende Normalpropylphenylsulfon erhalten, vielmehr entweder lediglich gegen 88° schmelzendes Methylphenylsulfon oder ein etwas niedriger schmelzendes Product, welches bei der Behandlung mit Kali ausschliesslich dieses Sulfon gab, also frei von jenem Buttersäureester gewesen sein musste. Hiernach ist nur anzunehmen, dass das Jodäthyl nicht im mindesten mit der Natriumverbindung des Phenylsulfonessigsäureesters in Wechselwirkung getreten war, dass letztere vielmehr durch das in dem Alkohol enthaltene Wasser zunächst eine Verseifung erfahren hatte, und dass das dabei entstandene phenylsulfonessigsaure Natrium dann je nachdem ganz oder theilweise der Sulfonspaltung anheimfiel.

Machen wir uns nun einmal klar, wie viel Wasser denn eigentlich erforderlich ist, um die aus 5 g des Phenylsulfonacetsäureesters, d. h. der bei den Versuchen angewandten Menge, sich ergebende Natriumverbindung, in phenylsulfonacetsaures Natrium und demnächst in Methylphenylsulfon zu zerlegen.

Gemäss der Gleichung:

$$CHNaSO_2C_6H_5 . COOC_2H_5 + H_2O = C_2H_6O + CH_2SO_2C_6H_5 . COONa$$

benöthigen 5.48 g der Natriumverbindung des Esters zur Zersetzung in Alkohol und phenylsulfonacetsaures Natrium 0.395 g Wasser. Ein unerhebliches Mehr von Wasser, nämlich 0.1975 g, ist dann aber in der Lage, diese Menge von Salz nach und nach in Methylphenylsulfon überzuführen, nach Gleichung:

$$2(CH_2SO_2C_6H_5 . COONa) + H_2O = 2\,C_6H_5SO_2CH_3 + Na_2CO_3 + CO_2.$$

Verwendet man nun zu dem Versuche 200 g Alkohol, und diese Menge muss mindestens angewandt werden, um die sich gallertartig

ausscheidende Natriumverbindung des Esters zur Vermeidung des Stossens der Flüssigkeit wenigstens zum grösseren Theil in Lösung zu halten, so braucht der Alkohol höchstens etwa 0.3 pCt. Wasser zu enthalten, um die Verseifung und demnächstige Sulfonspaltung der aus 5 g des Esters entstehenden Natriumverbindung zu Stande zu bringen!

Es dürfte aber, wie wir meinen, seine grossen Schwierigkeiten haben, einen wasserärmeren absoluten Alkohol darzustellen oder einen solchen unter den Bedingungen, unter welchen Hr. Michael muthmasslich gearbeitet hat — in einem am Rückflusskühler befindlichen Kolben — vor der Aufnahme der zur Herbeiführung der erörterten Reactionen erforderlichen geringen Menge von Wasser zu schützen. Wenn Jodäthyl wirklich in dem von Hrn. Michael behaupteten Sinne auf Phenylsulfonnatracetsäureester einwirkte, so hätte doch wohl wenigstens bei unseren Versuchen ein gewisser Antheil desselben in Phenylsulfonbuttersäureester oder Zersetzungsproducte dieser Verbindung übergeführt werden müssen. Dass von diesen Verbindungen keine Spur entstand, scheint uns darauf hinzudeuten, dass bei völligem Ausschluss des Wassers in Alkohol, ähnlich wie beim Erhitzen der trocknen Natriumverbindung des Phenylsulfonacetesters in wasserfreiem Bromäthyl oder Jodäthyl auf 100—120°, gar keine Reaction stattfinden wird. Auch die von dem Einen von uns kürzlich besprochenen negativen Ergebnisse anderer Versuche, an Stelle des Natriums in dem Phenylsulfonnatracetsäureester Säureradicale zu setzen, sprechen nicht gerade zu Gunsten der von Hrn. Michael behaupteten Reactionen [1]).

Endlich wollen wir noch erwähnen, dass wir auch Bromäthyl auf die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters in sorgfältigst, schliesslich durch 2 malige Rectification über Natrium entwässertem Methylalkohol im mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr verbundenen Kolben bei Wasserbadwärme einwirken liessen. Nachdem wir ungefähr 18 Stunden erhitzt hatten — die Reaction scheint hier wohl wegen des niedrigeren Siedepunktes des Methylalkohols weit langsamer vor sich zu gehen — schied Wasser aus dem nach dem Verdunsten des Alkohols sich ergebenden Producte nur Methylphenylsulfon aus, während die alkalisch-wässrige Lösung lediglich phenylsulfonacetsaures Salz enthielt [2]).

---

[1]) Vergl. A. Rössing: Beiträge zur Kenntniss der zwischen den Ketonsäuren und Sulfoncarbonsäuren bestehenden Analogien. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 41, 370.

[2]) Es würde uns sehr erwünscht sein, wenn zur endlichen Beilegung der Controverse der Versuch von völlig unbetheiligter Seite eine Wiederholung erführe; den dazu erforderlichen Phenylsulfonacetsäureester stellen wir zu dem Zwecke gern zur Verfügung.

Nachschrift.

Nach Absendung der obigen Mittheilungen an die Redaction der »Berichte« haben wir zum Ueberfluss den Versuch der Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthers sowohl im Kolben als auch im geschlossenen Rohre mit gleichen Ergebnissen wie die vorstehend erörterten Versuche unter Anwendung eines Alkohols wiederholt, der auf folgende Weise in einen besonders absoluten Zustand zu versetzen versucht wurde.

2 Kilo gewöhnlichen absoluten Alkohols wurden mit Aetzkalk etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann mit der Vorsicht destillirt, dass nur sorgfältig getrocknete Stopfen an dem Apparate verwendet wurden und die Vorlage mit einem Chlorcalciumrohr zum Abschluss feuchter Luft versehen war. Das Destillat, welches in einem gut getrockneten Röhrchen noch deutlich die Anthrachinonprobe zeigte, wurde nun 10 Tage über Kalk gestellt, dann eine Stunde gekocht und in der Weise destillirt, dass die zuerst und zuletzt übergehenden Mengen gesondert aufgefangen wurden (nach Angaben von Soubeiran). Diese Operation, das Kochen über Kalk und fractionirtes Destilliren, wurde noch zweimal wiederholt. Mit jedem Destillate wurde wiederum die Anthrachinonprobe im bei 120° getrockneten Röhrchen angestellt. Der Erfolg war derselbe, wie mit dem Producte der ersten Destillation. Schliesslich wurden die nun noch vorhandenen 1.2 Kilo des Productes dreimal über je 15—20 g blanken Natriums destillirt. Die Anthrachinonprobe gab stets die früheren Resultate. Diesen Erfahrungen gegenüber erscheint es uns mindestens im höchsten Grade unwahrscheinlich, auf dem betretenen Wege zu einem Alkohol zu gelangen, welcher die Anthrachinonprobe hält und dessen Wassergehalt so gering ist, dass er die Zersetzung der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters, schliesslich zu Methylphenylsulfon ausschliesst.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit noch von einem Versuche berichten, welcher von uns in der Absicht unternommen wurde, die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetesters in einem leicht völlig wasserfrei zu erhaltenden Medium — Benzol — darzustellen, um in diesem demnächst Jodäthyl darauf einwirken zu lassen. 5 g des Esters wurden in etwa 150 g mit Natrium völlig entwässerten Benzols gelöst, mit 0.5 g in dünnste Blättchen zerschnittenen Natriums am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Unter steter mässiger Gasentwicklung war das Natrium in etwa 8 Tagen verschwunden und an Stelle desselben eine reichliche Menge eines gelblichen, in Benzol unlöslichen Productes getreten, welches sich als phenylsulfonacetsaures Natrium auswies. Die von diesem abgegangene bräunliche Flüssigkeit hinterliess nach dem Verjagen des Benzols eine kleine

Menge eines braunen dicken Oeles, welches an Wasser, auch an verdünnte Kalilauge kaum etwas abtrat, bei der Behandlung mit concentrirter Kalilauge verhältnissmässig geringe Mengen von Methylphenylsulfon gab. Die Menge des phenylsulfonacetsauren Natriums betrug 4 g. Wenn bei dem Processe, über dessen Verlauf wir uns bei dieser Gelegenheit nicht auslassen wollen, aller Aether in das Salz umgewandelt wäre, so hätten 4.5 g desselben sich bilden müssen. Wir bemerken endlich noch, dass Acetessigester in Benzol durch Natrium bei Wasserbadwärme binnen Kurzem in Natracetessigester verwandelt wird. Wir glauben diese Methode der Darstellung der Natriumverbindung gegenüber der üblichen in solchen Fällen empfehlen zu können, wo es sich um die Gewinnung der trocknen Natriumverbindung handelt, da bei diesem Verfahren bekanntlich ein Hydrat sich ergiebt, welches erst durch längeres Verweilen über Schwefelsäure wasserfrei wird.

256. Wilhelm Traube: Ueber die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 9. Juni.)

Während die Sulfaminsäuren der Fettreihe nach den Untersuchungen von Behrend [1]), Beilstein und Wiegand [2]) leicht beim Behandeln aliphatischer primärer und secundärer Amine mit Schwefelsäureanhydrid oder Sulfurylchlorid nach den Gleichungen:

$$C_2H_5NH_2 + SO_3 = C_2H_5NH.SO_3H$$
$$(C_2H_5)_2NH + SO_2Cl_2 = (C_2H_5)_2NSO_2Cl$$
$$(C_2H_5)_2NSO_2Cl + H_2O = (C_2H_5)_2N.SO_2OH + HCl$$

entstehen, ist bisher die Bildung aromatischer Sulfaminsäuren bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid oder Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Amine nicht beobachtet worden.

Einerseits wirkt Sulfurylchlorid [3]) auf Anilin lediglich chlorirend ein, andererseits entstehen nach den bisherigen Untersuchungen aus diesem und seinem Homologen beim Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid resp. rauchender Schwefelsäure sowie auch mit Schwefelsäurechlorhydrin [4]) ausschliesslich Anilinsulfonsäuren, d. h. die Sulfo-

[1]) Diese Berichte XV, 1610; XVII, 9.

[2]) Beilstein und Wiegand, diese Berichte XVI, 1264.

[3]) Wenghöffer, diese Berichte X, 441; Behrend, diese Berichte XIV, 722.

[4]) Hasse, Ann. Chem. Pharm. 280, 286.

gruppe ersetzt hier nicht ein Wasserstoffatom der Amidgruppe, sondern tritt in den Kern ein.

Dagegen entsteht nach J. Wagner das durch Wasser zersetzliche Anilinsalz einer Sulfaminsäure, der Phenylsulfaminsäure, beim Behandeln von Anilin mit Anhydropyridinschwefelsäure, einer Verbindung, die Wagner aus Pyridin und Sulfurylchlorid erhielt.

Wagner[1]) berichtete hierüber in einer vorläufigen Mittheilung und sprach dabei die Absicht aus, zum Zwecke der Darstellung von Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe die Einwirkung von Chlorsulfonsäure und Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Amine zu studiren; doch ist seither von seiner Seite nichts über diesen Gegenstand veröffentlicht worden.

Ich habe nun neuerdings die Einwirkung der genannten Verbindungen auf einander, welche bisher nur zur Darstellung von Anilinsulfonsäuren führte, nochmals untersucht und gefunden, dass hierbei je nach den Reactionsbedingungen die Sulfogruppe bald ein Wasserstoffatom im Kern, bald ein Amidwasserstoffatom der Base substituirt, dass also sowohl Anilinsulfonsäuren als Phenylsulfaminsäuren erhalten werden können.

Erhitzt man nach den vorhandenen Vorschriften ein Gemenge der aromatischen Base mit Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure bis zum Beginn der Entwicklung von schwefliger Säure, so entstehen Sulfonsäuren des Anilins; giebt man dagegen in kleinen Antheilen Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchende Schwefelsäure in eine kalt gehaltene Lösung von Anilin in Chloroform, Benzol oder ähnlichen Lösungsmitteln, so erhält man Sulfaminsäurederivate.

Phenylsulfaminsaures Baryum.

Zur Darstellung von Salzen der Phenylsulfaminsäure lässt man entsprechend der Gleichung

$$SO_3HCl + 3NH_2C_6H_5 = C_6H_5NHSO_3H \,.\, C_6H_5NH_2 + HCl \,.\, NH_2C_6H_5$$

ein Molekül Chlorsulfonsäure allmählich zu einer kalt gehaltenen Lösung von drei Molekülen Anilin in dem mehrfachen Volumen Chloroform fliessen. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag ist ein Gemenge von salzsaurem und phenylsulfaminsaurem Anilin, dem in Folge eines Gehaltes des Schwefelsäurechlorhydrins an Schwefelsäure noch Anilinsulfat beigemengt ist. Da sich aus diesem Gemenge phenylsulfaminsaures Anilin in keiner Weise isoliren lässt, so verfährt man zur Gewinnung von Phenylsulfaminsäureverbindungen am besten in folgender Weise.

---

[1]) J. Wagner: Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe (vorläufige Mittheilung), diese Berichte XIX, 1157.

Das Reactionsproduct wird allmählich in Wasser eingetragen, welches fein gepulverten Baryt suspendirt enthält, und mit diesem anhaltend durchgeschüttelt. Wird die Flüssigkeit hierbei sauer, so wird neuer Baryt hinzugefügt, bis schliesslich die Flüssigkeit dauernd alkalisch bleibt; dann wird die wässrige Schicht abgehoben, mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Kohlensäure neutralisirt und filtrirt. Die Flüssigkeit, welche nun nur noch Chlorbaryum und phenylsulfaminsaures Baryum enthält, wird alsdann unter Zusatz von etwas Ammoniak auf dem Wasserbade vorsichtigst eingedampft. Tritt hierbei wieder saure Reaction auf, so muss nochmals Ammoniak zugefügt werden, da sonst rasch Zersetzung des phenylsulfaminsauren Salzes eintritt. Das Abdampfen wird fortgesetzt, bis sich eine Krystallhaut auf der Flüssigkeit gebildet hat, worauf man diese unter Umrühren erkalten lässt.

Die sich ausscheidenden Krystalle sind dann fast reines phenylsulfaminsaures Baryum, welches von geringen noch anhaftenden Mengen von Chlorbaryum durch Umkrystallisiren aus schwach ammoniakalischem Wasser vollständig befreit werden kann. Das phenylsulfaminsaure Baryum ist leicht löslich in Wasser — besonders in heissem — schwer in Alkohol. Es scheidet sich beim raschen Erkalten einer wässrigen Lösung in glänzenden Blättchen aus, während es beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in langen Nadeln auskrystallisirt.

Auf dem Platinblech erhitzt verkohlt es, ohne vorher zu schmelzen.

Das reine Salz kann, ohne Zersetzung zu erleiden, beliebig lange mit Wasser gekocht werden. Setzt man jedoch zu der kochenden Lösung einige Tropfen Salz- oder Salpetersäure, so zerfällt die dadurch frei gemachte Phenylsulfaminsäure unter Wasseraufnahme in Schwefelsäure und Anilin, und es fällt der sämmtliche vorhandene Baryt als schwefelsaurer Baryt aus. $(C_6H_5NHSO_3)_2Ba + 2H_2O = BaSO_4 + H_2SO_4 + 2NH_2C_6H_5$. Auch in der Kälte scheidet sich aus einer mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuerten Lösung des Salzes allmählich Baryumsulfat aus.

Dieses Verhalten der Phenylsulfaminsäure, bei Anwesenheit von Säuren unter Wasseraufnahme die Sulfogruppe als Schwefelsäure abzuspalten, unterscheidet sie vollständig von der Sulfanilsäure und den anderen isomeren Anilinsulfonsäuren.

Die gleiche Reaction eignet sich auch zu einer bequemen quantitativen Bestimmungsmethode des in den Sulfaminsäuresalzen enthaltenen Schwefels. Man hat dazu nur nöthig, zu der mit Säure versetzten Lösung eines solchen Salzes noch Chlorbaryum hinzuzufügen, worauf beim Erwärmen sich sämmtlicher Schwefel als Baryumsulfat ausscheidet.

$$(C_6H_5NHSO_3)_2Ba + BaCl_2 + 2H_2O = 2C_6H_5NH_2.HCl + 2BaSO_4.$$

Die meisten der im Folgenden angeführten Schwefelbestimmungen wurden auf diese Weise ausgeführt.

Die Analyse des Salzes ergab folgende auf die Formel $Ba(C_6H_5NHSO_3)_2 + 2H_2O$ stimmende Zahlen.

	Berechnet für $BaC_{12}H_{16}N_2S_2O_8$	Gefunden I.	II.	
Ba	26.49	26.50	26.71	pCt.
S	12.37	12.49	12.24	»
C	27.87	27.63	—	»
H	3.09	3.19	—	»
N	5.41	5.07	—	»

Kaliumsalz.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Phenylsulfaminsäure versetzt man entweder eine abgewogene Menge des Baryumsalzes mit Kaliumsulfat oder aber man verfährt so, dass man die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Anilin entstandenen Anilinsalze mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumcarbonat behandelt und die so erhaltene Lösung des Kaliumchlorids, Kaliumsulfats und Kaliumphenylsulfamats zur Trockene eindampft. Aus dem Rückstande nimmt heisser Alkohol neben wenig Chlorkalium grosse Mengen phenylsulfaminsaures Kalium auf, welch' letzteres dann beim Erkalten in kleinen Blättchen wieder auskrystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_6NSO_3K$	Gefunden
K	18.05	18.03 pCt.

Natriumsalz.

Die Natriumbestimmung des auf entsprechende Weise dargestellten Natriumsalzes ergab einen Gehalt von 11.79 pCt. Natrium, während die Theorie einen solchen von 11.90 pCt. verlangt.

Eine Lösung der freien Phenylsulfaminsäure erhält man, wenn man aus einer Lösung des Baryumsalzes den Baryt mit Schwefelsäure ausfällt, oder besser, wenn man das Baryumsalz durch die berechnete Menge Kupfersulfat in das Kupfersalz überführt und aus diesem das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Eine so bereitete Lösung der Säure wird nach dem Neutralisiren mit Ammoniak durch Baryumchlorid nicht gefällt. Dampft man sie jedoch, wenn auch noch so vorsichtig ein, so zerfällt die Säure unter Wasseraufnahme in Schwefelsäure und Anilin, und es krystallisirt nur Anilinsulfat aus.

o-Tolylsulfaminsaures Baryum.

Durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf eine Lösung von *o*-Toluidin in Chloroform erhält man neben salzsaurem Toluidin das *o*-tolylsulfaminsaure Toluidin, welches in der oben angegebenen Weise in tolylsulfaminsaures Baryum übergeführt werden kann.

Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser, mit der Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Es krystallisirt aus wässerigen Lösungen in kleinen glänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlen.

Beim Kochen mit Säuren wird es quantitativ in Schwefelsäure und *o*-Toluidin gespalten.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $BaC_{14}H_{16}N_2S_4O_6 + 2H_2O$	Gefunden
Ba	25.14	25.33 pCt.
S	11.74	11.76 »
C	30.82	30.63 »
H	3.67	3.80 »
N	5.13	5.32 »

Die *o*-Tolylsulfaminsäure, welche bisher in krystallisirtem Zustande noch nicht erhalten werden konnte, bildet ebensowenig wie die Phenylsulfaminsäure ein in Wasser schwer lösliches Salz.

m-Xylylsulfaminsaures Baryum.

Das *m*-xylylsulfaminsaure Baryum wird in analoger Weise wie die Baryumsalze der beiden oben beschriebenen Sulfaminsäuren erhalten und gleicht in seinen Eigenschaften vollständig diesen Salzen. Es wird wie diese durch Mineralsäuren in Schwefelsäure und die Base gespalten.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $BaC_{16}H_{20}N_2S_2O_6 + H_2O$	Gefunden
S	11.53	11.22 pCt.
Ba	24.79	24.51 »

Zu erwähnen ist noch, dass auch bei der Einwirkung krystallisirter rauchender Schwefelsäure auf eine Lösung von Anilin in Chloroform neben schwefelsaurem Anilin eine Sulfaminsäureverbindung entsteht. Ob aber nach einer der folgenden Gleichungen phenylsulfaminsaures Anilin oder das neutrale Anilid der Schwefelsäure entsteht, wurde bisher noch nicht festgestellt.

$$2\,C_6H_5NH_2 + SO_3 = C_6H_5NHSO_3H\,.\,NH_3C_6H_5$$
$$2\,C_6H_5NH_2 + SO_3 = C_6H_5NHSO_2NHC_6H_5 + H_2O.$$

Hierüber, sowie über das Verhalten der Sulfaminsäuresalze gegen verschiedene Reagentien soll in einer folgenden Abhandlung berichtet werden.

Berlin. Chem. Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.

257. Otto Hecht: Ueber dialkylirte Cyanthioharnstoffe.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Im Jahre 1886 hat Wunderlich[1]) in einer vorläufigen Mittheilung »Ueber Carbamincyamide« gezeigt, dass Natriumcyanamid sich in alkoholischer Lösung mit Senfölen leicht zu krystallinischen, neutral reagirenden Natriumsalzen vereinigt, welche man als Natriumcyanthioharnstoffe betrachten kann; z. B.

$$CH_3.N:CS + HN{<}^{Na}_{CN} = CH_3.NH.CS.N{<}^{Na}_{CN}.$$

Methyl-senföl — Natrium-cyamid — Methyl-Natriumcyan-thioharnstoff.

Bei der Behandlung dieser Natriumsalze mit Alkylhalogenüren wird das Natrium durch Alkyl ersetzt; z. B.

$$CH_3.NH.CS.N{<}^{Na}_{CN} + JC_2H_5 = CH_3.NH.CS.N{<}^{C_2H_5}_{CN} + NaJ.$$

Von den so entstehenden dialkylirten Cyanthioharnstoffen hat Wunderlich das Methylthiocarbaminäthylcyamid, das Aethylthiocarbaminmethylcyamid, Allylthiocarbaminmethylcyamid und Phenylthiocarbaminäthylcyamid kurz beschrieben. Nachdem die nach verschiedenen Richtungen hin noch interessante Resultate versprechenden Synthesen mit Natriumcyanamid in Folge des Uebertritts Wunderlich's in die Praxis eine längere Unterbrechung erfahren haben, nahm ich dieselben in neuerer Zeit wieder auf und erlaube mir heute, die Beschreibung einer grösseren Anzahl dialkylirter Cyanthioharnstoffe mitzutheilen.

I. Methylthiocarbamin-Alkylcyamide.

1. Methylthiocarbamin-Methylcyamid, $CH_3.NH.CS.N{<}^{CH_3}_{CN}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden moleculare Mengen von Methylsenföl und Natriumcyanamid in alkoholischer Lösung vorsichtig vermischt; hierauf wurde 1 Molekül Methyljodür zugefügt und die Mischung nach kurzem Erwärmen zur Trockene eingedampft. Da der Cyanthioharnstoff wegen seiner leichten Löslichkeit durch heisses Wasser von dem Jodnatrium nicht getrennt werden konnte, wurde die Trennung durch Alkohol bewerkstelligt und die Verbindung aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. So erhält man den dimethylirten Cyanthioharnstoff in wasserhellen, perlmutterglänzenden Krystallblättern, welche beim Erwärmen im Schmelzröhrchen von 185° an sich gelb färben und zwischen 194 und 195° unter Zersetzung schmelzen.

[1]) Diese Berichte XIX, 448.

Die Verbindung löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht, weit reichlicher als die höheren Homologen; sie ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform, sehr schwer löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroleumäther.

0.2224 g Substanz gaben nach Carius 0.3984 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_4H_7N_3S$	Gefunden
Schwefel	24.8	24.6 pCt.

2. Methylthiocarbamin-Propylcyamid, $CH_3.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_7\\CN\end{matrix}$.

Natriumcyanamid wurde mit der äquivalenten Menge Methylsenföl, letzteres in Alkohol gelöst, versetzt, dann der Alkohol grösstentheils verdampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Methylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde mit der äquivalenten Menge Propyljodür in alkoholischer Lösung versetzt, die Mischung kurze Zeit erwärmt und der Alkohol auf dem Wasserbad verjagt. Das zurückbleibende Gemenge von Jodnatrium und Cyanthioharnstoff löst man in heissem Wasser, welches beim Erkalten den substituirten Harnstoff auskrystallisiren lässt.

Derselbe bildet ziemlich grosse, stark glänzende Blätter und Nadeln welche bei 90.5° schmelzen. Er löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ausserordentlich leicht in Aceton und Chloroform. In Alkohol, Benzol und Essigsäure ist er leicht löslich, ziemlich schwer in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroleumäther. Aehnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen auch alle folgenden Verbindungen, soweit nichts anderes bemerkt ist.

0.2084 g Substanz gaben nach Carius 0.3085 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_5H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	20.4	20.3 pCt.

3. Methylthiocarbamin-Allylcyamid, $CH_3.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}$,

aus Methylthiocarbamin-Natriumcyamid und Allyljodür bereitet, zuerst aus heissem Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Lange, seidenglänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 77.5°. In den verschiedenen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die vorausgehende Verbindung.

0.2060 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3045 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_9N_3S$	Gefunden
Schwefel	20.6	20.3 pCt.

4. Methylthiocarbamin-Benzylcyamid, $CH_3.NH.CS.N<\begin{matrix}C_7H_7\\CN\end{matrix}$.

Methylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Benzylchlorür versetzt, die Mischung

10 Minuten lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann heiss filtrirt. Beim Erkalten des Filtrates schied sich eine weisse krystallinische Masse aus, welche man aus wässerigem Alkohol umkrystallisirte.

Die Verbindung erscheint nun als weisses Krystallpulver, aus kleinen Nädelchen bestehend. Sie schmilzt unter schwacher Braunfärbung bei 173°. Sie löst sich auch in heissem Wasser nur sehr wenig, noch schwerer in kaltem. Ziemlich leicht löst sie sich in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten daraus in Nadeln. Nur in Aceton ist sie sehr leicht löslich, ziemlich leicht in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroleumäther.

0.2110 g Substanz gaben nach Carius 0.2339 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	15.6	15.2 pCt. [1])

II. Aethylthiocarbamin-Alkylcyamide.

5. Aethylthiocarbamin-Aethylcyamid, $C_2H_5.NH.CS.N<^{C_2H_5}_{CN}$.

Aethylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Aethyljodür behandelt, der Alkohol verjagt und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Der beim Erkalten ausfallende Cyanthioharnstoff wurde aus 90procentigem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält ihn so in wasserhellen oder weissen, glasglänzenden Krystallamellen. Er schmilzt scharf bei 98.2° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche bei etwa 94° blätterig krystallinisch erstarrt.

0.2025 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3021 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	20.4	20.5 pCt.

6. Aethylthiocarbamin-Propylcyamid, $C_2H_5.NH.CS.N<^{C_3H_7}_{CN}$,

aus Aethylthiocarbamin-Natriumcyamid und Propyljodür auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung dargestellt. Lockere, blendend weisse Krystallmasse, aus feinen Nadeln und Blättchen bestehend. Die Verbindung schmilzt unzersetzt bei 74.7° und erstarrt wieder krystallinisch bei 71°.

---

[1]) Da die Schwefelbestimmungen nach Carius bei diesen schwer oxydirbaren Verbindungen wie in vorliegendem Fall häufig ein zu niedriges Resultat ergaben, so wurden die meisten Bestimmungen nach der viel zu wenig bekannten vortrefflichen Methode von Bunsen und Russell, Journ. f. prakt. Chem. 64, 230 durch Verbrennen mit Quecksilberoxyd und Soda ausgeführt.

0.2040 g Substanz gaben nach Carius 0.2754 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_7H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	18.7	18.5 pCt.

7. Aethylthiocarbamin-Allylcyamid, $C_2H_5.NH.CS.N<^{C_3H_5}_{CN}$,

aus Aethylthiocarbamin-Natriumcyamid und Allyljodür bereitet. Weisse perlmutterglänzende, unter dem Druck der Finger aneinander haftende Blättchen, welche unzersetzt bei 81.2° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, schmelzen sie in heissem zunächst und lösen sich dann ziemlich leicht darin auf. Ausserordentlich leicht löst sich die Verbindung in Chloroform und Aceton, leicht in Alkohol, auch in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Eisessig, schwer in kaltem, leichter in heissem Petroleumäther.

0.2042 g Substanz gaben 43.7 ccm Stickstoff [1]) bei 17.4° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_{11}N_3S$	Gefunden
Stickstoff	24.9	25.0 pCt.

8. Aethylthiocarbamin-Benzylcyamid, $C_2H_5.NH.CS.N<^{C_7H_7}_{CN}$.

Der Aethylnatriumcyanthioharnstoff wurde in heissem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylchlorür ¼ Stunde lang in einem Erlenmeyer'schen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Von dem Kochsalzniederschlag wurde siedendheiss abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten der Aethylbenzylcyanthioharnstoff aus, welcher durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten wurde.

Weisses, kleinkrystallinisches, aus Schüppchen bestehendes Pulver; es schmilzt bei 143.5° und färbt sich dabei schwach gelb. Gegen Lösungsmittel verhält es sich ungefähr so wie die Methylbenzylverbindung.

0.1950 g Substanz gaben nach Bunsen Russell 0.2082 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	14.6	14.7 pCt.

III. Propylthiocarbamin-Alkylcyamide.

9. Propylthiocarbamin-Methylcyamid, $C_3H_7.NH.CS.N<^{CH_3}_{CN}$,

aus Propylthiocarbamin-Natriumcyamid und Methyljodür in alkoholischer Lösung dargestellt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde das Jodnatrium mit Wasser ausgezogen und der Cyanthioharnstoff aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildete nun zarte, weisse, perlmutter-

[1]) Ueber Kalilauge gemessen; Tension derselben nach Krausler, Fres. Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 445.

glänzende Blättchen, welche bei 115° unzersetzt schmelzen und bei etwa 112° wieder erstarren.

0.2243 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3316 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_6H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	20.4	20.3 pCt.

10. Propylthiocarbamin-Aethylcyamid, $C_3H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}$,

aus dem Natriumsalz mit Aethyljodür bereitet und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Undeutlich begrenzte Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 56°.

0.2639 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.3553 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_7H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	18.7	18.5 pCt.

11. Propylthiocarbamin-Propylcyamid, $C_3H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_7\\CN\end{matrix}$,

aus der Natriumverbindung mit Propyljodür dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Lockeres, weisses Krystallpulver, aus feinen Nadeln bestehend und bei 56° unzersetzt schmelzend.

0.1677 g Substanz gaben nach Carius 0.2128 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_8H_{15}N_3S$	Gefunden
Schwefel	17.3	17.4 pCt.

12. Propylthiocarbamin-Allylcyamid, $C_3H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}$,

aus Propylthiocarbamin-Natriumcyamid und Allyljodür wie die vorausgehenden Verbindungen bereitet, ist eine lockere, beim Daraufdrücken zusammenbackende Krystallmasse, aus feinen, blendendweissen, seideglänzenden Nadeln bestehend. Schmelzpunkt 50.3°.

0.1934 g Substanz gaben nach Carius 0.2449 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_8H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	17.5	17.4 pCt.

13. Propylthiocarbamin-Benzylcyamid, $C_3H_7.NH.CS.N<\begin{matrix}C_7H_7\\CN\end{matrix}$.

Moleculare Mengen von Natriumcyamid und Propylsenföl wurden in alkoholischer Lösung vereinigt, die berechnete Menge Benzylchlorür zugefügt, die Mischung noch mit Aceton verdünnt und ½ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die vom ausgeschiedenen Chlornatrium heiss abfiltrirte Lösung schied beim Erkalten nichts aus. Beim Eindampfen derselben blieben gelbe Nadeln zurück, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser weiss erhalten wurden. Sie schmelzen unter unbedeutender Färbung bei 113°, lösen sich in viel siedendem Wasser unter vorausgehender Verflüssigung auf und scheiden

sich beim Erkalten nahezu vollständig wieder aus. Gegen organische Lösungsmittel verhalten sie sich den übrigen Gliedern der Gruppe ähnlich.

0.1692 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.1724 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{12}H_{15}N_3S$	Gefunden
Schwefel	13.7	14.0 pCt.

IV. Allylthiocarbamin-Alkylcyamide.

Das von Wunderlich schon beschriebene Allylthiocarbamin-Natriumcyamid ist wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol und seiner Neigung, beim Eindampfen der alkoholischen Lösung schmierige Zersetzungsproducte zu bilden, schwerer als die übrigen Natriumverbindungen rein zu erhalten, weshalb auch die Ausbeute an dialkylirten Cyanthioharnstoffen in dieser Gruppe hinter derjenigen in den anderen Gruppen zurückbleibt.

14. Allylthiocarbamin-Aethylcyamid, $C_3H_5.NH.CS.N<^{C_2H_5}_{CN}$.

Das Natriumsalz wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Aethyljodür behandelt, die Aethylverbindung von braunen Nebenproducten durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und zuletzt noch aus wässerigem Alkohol krystallisirt. Sie bildete dann feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 63.2°.

0.1087 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.1481 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_7H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	18.9	18.7 pCt.

15. Allylthiocarbamin-Propylcyamid, $C_3H_5.NH.CS.N<^{C_3H_7}_{CN}$,

aus dem Natriumsalz mit Propyljodür bereitet, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 57.3°.

0.0741 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.0970 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_8H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	17.5	18.0 pCt.

16. Allylthiocarbamin-Allylcyamid, $C_3H_5.NH.CS.N<^{C_3H_5}_{CN}$,

aus dem Natriumsalz mit Allyljodür dargestellt, bildet feine, weisse, sich verfilzende Nadeln vom Schmelzpunkt 52.4°.

0.1519 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.1916 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_8H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	17.7	17.3 pCt.

17. Allylthiocarbamin-Benzylcyamid, $C_3H_5.NH.CS.N<^{C_7H_7}_{CN}$.

Eine alkoholische Lösung von rohem Allylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde mit Benzylchlorür aufgekocht, das ausgeschiedene Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol gereinigt, jedoch nach Ausweis der Analysen (wie die beiden vorausgehenden aus Allylsenföl dargestellten Verbindungen) dadurch nur in annähernd reinem Zustand erhalten. Die Verbindung bildet weisse, glänzende Nädelchen und schmilzt bei 116° ohne Zersetzung.

I. 0.2205 g Substanz gaben nach Carius 0.2349 g Baryumsulfat.

II. 0.1428 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.1528 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3S$	Gefunden I.	Gefunden II.
Schwefel	13.9	14.6	14.7 pCt.

V. Phenylthiocarbamin-Alkylcyamide.

Wenn man Natriumcyanamid mit Alkohol aufschlämmt und die berechnete Menge Phenylsenföl hinzufügt, so scheidet sich das Phenylthiocarbamin-Natriumcyamid als weisse krystallinische Masse aus. Um es rein zu erhalten, setzt man einige Tropfen Senföl im Ueberschuss zu und verjagt die Flüssigkeit auf dem Wasserbad.

18. Phenylthiocarbamin-Methylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N<^{CH_3}_{CN}$.

Das Natriumsalz wurde in warmer alkoholischer Lösung mit Methyljodür umgesetzt, der Alkohol verjagt, der Rückstand in viel heissem Wasser gelöst und filtrirt. Beim Erkalten schied sich die Methylverbindung als weisser Niederschlag aus, den man aus einer Mischung von Aceton und Alkohol umkrystallisirte.

Stark glänzende, weisse Körner. Bei 185° fängt die Verbindung an sich zu bräunen und schmilzt bei 186° unter Zersetzung. In reinem Zustand schmilzt sie nicht unter kochendem Wasser und löst sich darin nur sehr wenig auf. In Holzgeist, Aceton und Chloroform ist sie schwer, in Aethylalkohol sehr schwer löslich, fast unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, ganz unlöslich in Petroleumäther. Nur in warmer Essigsäure löst sie sich ziemlich leicht.

0.2139 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2627 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_9H_9N_3S$	Gefunden
Schwefel	16.8	16.9 pCt.

19. Phenylthiocarbamin-Aethylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N<^{C_2H_5}_{CN}$.

Das Natriumsalz wurde in absolutem Alkohol suspendirt und in der Kälte mit der nothwendigen Menge Aethyljodür versetzt. Nach

einigen Stunden war alles gelöst; nun wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand zunächst aus kochendem Wasser, dann aus einer Mischung von Alkohol und Aceton, endlich zur Beseitigung der gelben Färbung nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Weisse, verfilzte Nädelchen und Blättchen, welche unter Gelbfärbung bei 144° schmelzen. (Wunderlich, der die Verbindung schon früher darstellte, giebt den Schmelzpunkt derselben zu 119° an, ohne aber eine Analyse mitzutheilen.) In kochendem Wasser löst sich die Aethylverbindung, ohne vorher zu schmelzen, und scheidet sich beim Erkalten sofort fest wieder aus. Auch in den organischen Lösungsmitteln ist sie weit leichter als die Methylverbindung löslich.

0.2363 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2711 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	15.6	15.8 pCt.

20. Phenylthiocarbamin-Propylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_7\\CN\end{matrix}$,

aus Phenylthiocarbamin-Natriumcyamid und Propyljodür wie die vorige Verbindung dargestellt und gereinigt. Weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 108°. In kochendem Wasser schmilzt die Verbindung, löst sich darin schwer und fällt beim Erkalten zunächst als ölige Trübung aus, welche dann krystallinisch erstarrt. Gegen organische Lösungsmittel verhält sie sich ungefähr so wie die Methylpropylverbindung.

0.1903 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2072 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3S$	Gefunden
Schwefel	14.6	14.9 pCt.

21. Phenylthiocarbamin-Allylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_3H_5\\CN\end{matrix}$,

aus dem Natriumsalz und Allyljodür analog der Aethylverbindung dargestellt, wurde in schwach gelblichen, perlmutterglänzenden Nadeln und Blättchen erhalten, welche bei 100° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel der vorigen Verbindung ähnlich verhalten.

0.2001 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2186 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3S$	Gefunden
Schwefel	14.7	15.0 pCt.

22. Phenylthiocarbamin-Benzylcyamid, $C_6H_5.NH.CS.N<\begin{matrix}C_7H_7\\CN\end{matrix}$.

Phenylthiocarbamin-Natriumcyamid wurde mit Alkohol und etwas mehr als der berechneten Menge Benzylchlorür ¾ Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Gegen Ende des Kochens wurde Aceton zugefügt, um den voraussichtlich schwer löslichen Phenylbenzylcyan-

thioharnstoff in Lösung zu bringen. Trotzdem schied sich beim Versuch des Abfiltrirens der grösste Theil davon auf dem Filter aus; daher dampfte man die ganze Reactionsmischung zur Trockene ein und wusch sie zur Entfernung des Chlornatriums mit viel kaltem Wasser aus. Der Rückstand wurde in einer erwärmten Mischung von Aceton und Alkohol gelöst und heiss filtrirt. Die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle wurden abfiltrirt und mit etwas Alkohol gewaschen.

Weisse, perlmutterglänzende, verfilzte Nadeln und Blättchen, welche unter Braunfärbung und augenscheinlicher Zersetzung bei 182° schmelzen. Unter kochendem Wasser, worin sie unlöslich ist, schmilzt die Verbindung nicht. In warmem Alkohol und Benzol löst sie sich ziemlich leicht, reichlicher in warmem Aceton, Chloroform, Eisessig; in Aether und Schwefelkohlenstoff ist sie schwer und in warmem Petroleumäther sehr schwer löslich.

0.2378 g Substanz gaben nach Bunsen-Russell 0.2050 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3S$		Gefunden
Schwefel	12.0	11.8 pCt.

In nachstehender Tabelle sind die Schmelzpunkte der sämmtlichen dialkylirten Cyanthioharnstoffe zusammengestellt; die von Wunderlich untersuchten sind mit W bezeichnet.

Schmelzpunkte der Alkylthiocarbamin-Alkylcyamide.

Alkyl des Senföls:	Alkyl des Cyanamidrestes:				
	Methyl	Aethyl	Propyl	Allyl	Benzyl
Methyl	194.5	106 W	90.5	77.5	173
Aethyl	162 W	98.2	74.7	81.2	143.5
Allyl	110 W	63.2	57.3	52.4	116
Propyl	115	56	56	50.3	113
Phenyl	186	144	108	100	182

Die Tabelle lässt die Regel nicht verkennen, dass sowohl in den verticalen wie in den horizontalen Reihen die Schmelzpunkte beim Uebergang von den kleineren zu den grösseren aliphatischen Alkylen abnehmen. Um diese Regelmässigkeit hervortreten zu lassen, war es freilich nothwendig, in den Verticalreihen das Allyl nach, in den Horizontalreihen vor dem Propyl einzureihen; doch dürfte dies, wie aus der Vergleichung der isomeren Verbindungen folgt, kein Zufall sein. Zur Beseitigung einiger sonst noch verbliebenen Unregelmässigkeiten wurden mehrere Verbindungen, nämlich das Aethylthiocarbamin-

Propylcyamid und -Allylcyamid, sowie das Propylthiocarbamin-Aethylcyamid wiederholt umkrystallisirt, ohne dass aber eine Aenderung der Schmelzpunkte beobachtet werden konnte.

Unter den 16 dialkylirten Cyanthioharnstoffen, welche ausschliesslich aliphatische Alkyle enthalten, befinden sich 6 Paare metamerer Verbindungen, in denen ungleiche Alkyle an entgegengesetzten Stellen des Moleküles gebunden sind. Es dürfte nicht ohne Interesse sein, die Schmelzpunkte dieser Metameren zu vergleichen.

	Metamere Verbindungen	Schmelzpunkt	Differenz
I.	Aethylthiocarbamin-Methylcyamid . . .	162°	56°
	Methylthiocarbamin-Aethylcyamid . . .	106°	
II.	Propylthiocarbamin-Methylcyamid . . .	115°	24.5°
	Methylthiocarbamin-Propylcyamid . . .	90.5°	
III.	Allylthiocarbamin-Methylcyamid . . .	110°	32.5°
	Methylthiocarbamin-Allylcyamid . . .	77.5°	
IV.	Aethylthiocarbamin-Propylcyamid . . .	74.7°	18.7°
	Propylthiocarbamin-Aethylcyamid . . .	56°	
V.	Aethylthiocarbamin-Allylcyamid . . .	81.2°	18°
	Allylthiocarbamin-Aethylcyamid . . .	63.2°	
VI.	Allylthiocarbamin-Propylcyamid . . .	57.3°	7°
	Propylthiocarbamin-Allylcyamid . . .	50.3°	

Aus vorstehender Uebersicht ergiebt sich, dass von den methylirten Verbindungen stets diejenige den höheren Schmelzpunkt hat, bei welcher das Methyl an das nämliche Stickstoffatom wie das Cyan gebunden ist, während von den Metameren, die Methyl nicht enthalten, diejenige höher schmilzt, bei welcher sich das grössere Alkyl in der angegebenen Stellung befindet. Auf den nahe liegenden Vergleich mit den Schmelzpunkten der cyanfreien Dialkylthioharnstoffe verzichte ich nicht blos, um diese Mittheilung nicht mit allzuviel statistischen Angaben zu belasten, sondern hauptsächlich auch deshalb, weil die Schmelzpunkte dieser Verbindungen weit weniger sicher bestimmt sind, als die der Cyanthioharnstoffe.

Vorliegende Untersuchung führt zu dem Resultat, dass die Verbindungsfähigkeit der Senföle mit Natriumcyanamid eine allgemeine Reaction ist, und dass ebenso allgemein das Natrium in den Reactionsproducten durch Alkyle ersetzt werden kann. Die oben angenommenen Constitutionsformeln für die so entstehenden Verbindungen halte ich allerdings noch nicht für endgültig bewiesen. Dafür ist eine nähere Untersuchung des Verhaltens dieser Körper gegen verschiedene Rea-

gentien nothwendig, welche den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden soll.

Zum Schlusse habe ich noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, die eifrige und werthvolle Hülfe, welche mein Privatassistent Hr. R. Groenke mir bei der Ausführung dieser Untersuchung geleistet hat, dankbar anzuerkennen.

Würzburg, im Juni 1890.

258. B. Rathke und R. Oppenheim: Entschwefelung des Triphenylguanylthioharnstoffs; ein Beitrag zur Kenntniss des Dicyandiamid [1]).

(Mitgetheilt von B. Rathke.)

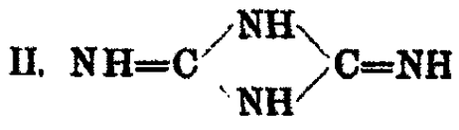
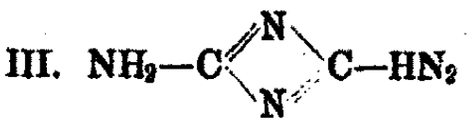
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Wie der Guanylthioharnstoff $NH_2 . CS . NH . C(NH) . NH_2$ durch Entziehung von Schwefelwasserstoff glatt in Dicyandiamid übergeht, so durfte man erwarten, aus der entsprechenden dreifach phenylirten Verbindung, welche durch Vereinigung von Diphenylguanidin mit Phenylsenföl entsteht [2]), in gleicher Weise eine Verbindung zu erhalten, die zunächst als dreifach phenylirtes Dicyandiamid erscheint. Während aber über die Constitution des Dicyandiamids verschiedene Auffassungen möglich sind, kann über die der Phenylverbindung, wie sogleich gezeigt werden soll, kein Zweifel bestehen, und eben dadurch gewinnt die Vergleichung beider nach ihren Eigenschaften ein besonderes Interesse. Das Dicyandiamid betrachtet man entweder als Cyanguanidin:

I. $NH_2 . C(NH) . NH . CN$

oder als ein ringförmiges Gebilde, für das die beiden Formeln:

II.  und III. 

gegeben werden können, welche zu einander im Verhältniss der Tautomerie stehen und jetzt wohl allgemein als nicht thatsächlich verschieden angesehen werden.

---

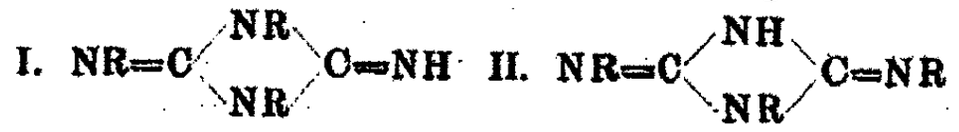
[1]) Diese Arbeit wurde bereits im Jahre 1887 ausgeführt und über dieselbe auf der Naturforscher-Versammlung in Wiesbaden in Kürze berichtet.

[2]) Diese Berichte XII, 774.

Für den Triphenyl-Guanylthioharnstoff habe ich zuerst die Formel I angenommen, welche ich dann aber aus gewissen Gründen [1]) in II glaubte umändern zu müssen [2]).

I. NHR . CS . NR . C(NH) . NHR. II. NHR . CS . NH . C(NR) . NHR.

Für die durch Entziehung von Schwefelwasserstoff daraus entstehende Verbindung (ich nenne sie Triphenyldicarbimid) leiten sich demnach, wenn auch I berücksichtigt wird, folgende Formeln ab:



oder endlich die mit II tautomere:

welche sämmtlich auf die Ringformel des Dicyandiamids zurückführen.

Hierin liegt nun offenbar eine Bestätigung für die letztere, wenn beide Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten übereinstimmen; dagegen eine Widerlegung, wenn solches nicht der Fall ist.

Der phenylhaltige Körper ist eine kräftige Basis und reagirt stark alkalisch; das Dicyandiamid hat keinen basischen Charakter und ist ohne Wirkung auf Lakmus. Besonders entscheidend aber ist Folgendes. Die bemerkenswertheste Eigenschaft des Dicyandiamids ist seine grosse Neigung, mit Wasser, Ammoniak u. s. w. sich zu vereinigen. Schon beim Abdampfen seiner mit einer Säure versetzten Lösung nimmt es die Elemente des Wassers auf und geht in Guanylharnstoff, $NH_2 . C(NH) . NH . CO . NH_2$, über. Ebenso vereinigt es sich mehr oder weniger leicht mit Schwefelwasserstoff zu Guanylthioharnstoff, mit Ammoniak zu Biguanid, mit Sulfocyansäure zu Thiammelin, mit Kohlensäure zu Melanurensäure. Dagegen hat die Untersuchung, über welche hier berichtet werden soll, gezeigt, dass solche Aufnahmsfähigkeit der von uns dargestellten Phenylverbindung ganz und gar abgeht, was um so auffälliger ist, als der bei Entschwefelung des Triphenylguanylthioharnstoffs bleibende Rest $\overset{|}{NR} . \overset{\|}{C} . NH . C(NR) . \overset{|}{NR}$ dieselbe im beträchtlichen Maasse besitzt, wenn er sich im Entstehungszustande befindet, d. h. so lange als er sich noch nicht zum Ringe geschlossen hat.

Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass das Dicyandiamid unserer Verbindung thatsächlich nicht entspricht; die Ringformel giebt also seine Constitution nicht richtig wieder. Es ist Cyanguanidin und theilt eben als solches mit den Cyanverbindungen die

---

[1]) Diese Berichte XX, 1072.

[2]) Für C_6H_5 schreibe ich im Folgenden stets R.

grosse Neigung mit andern Molekülen unter Umlagerung der Atome sich zu vereinigen.

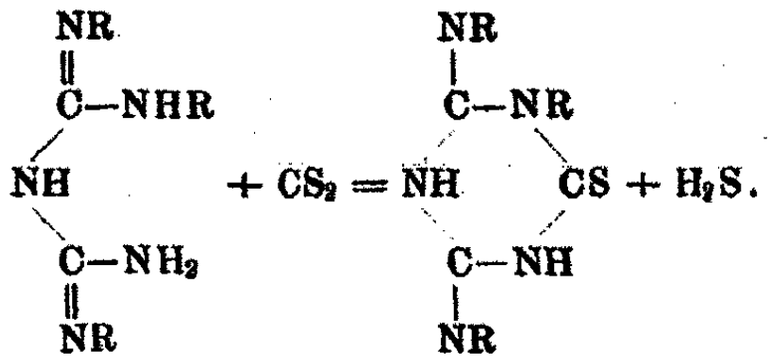
Wird die Entschwefelung bei Gegenwart von Sulfocyansäure (nämlich durch Rhodanquecksilber) vorgenommen, so entsteht das bereits vor längerer Zeit von mir beschriebene Triphenylthiammelin:

$$C_2H_3R_2N_4S - H_2S + CNSH = C_3H_2R_3N_5S.$$

Geschieht die Entschwefelung bei Gegenwart von Ammoniak, so entsteht eine neue Base, das Triphenylbiguanid:

$$C_2H_3R_3N_4S.H_2S + NH_3 = C_2H_4R_3N_5.$$

Letzteres mit Schwefelkohlenstoff auf 100° erhitzt, geht leicht und glatt in Triphenylthiammelin über:



Schliesslich erwähne ich, dass das Triphenyldicarbimid auch gebildet wird, und zwar als Hauptproduct, wenn man Diphenylguanidin längere Zeit im Oelbade auf 170° erhitzt. Die Veränderung, welche letzteres dabei durchmacht, habe ich bereits früher erläutert und kann hier darauf verweisen [1]).

Auch für das Triphenylbiguanid habe ich noch eine andere Darstellung gefunden. Diphenylguanidin nämlich vereinigt sich, wie mit Phenylsenföl, so auch mit dem diesem vergleichbaren Phenylcyanamid, wenn man gleiche Moleculargewichte beider in Aether gelöst, eine Woche sich selbst überlässt:

$$NHR.C(NR).NH_2 + NH:C:NR = NHR.C(NR).NH.C(NR).NH_2.$$

Triphenyldicarbimid. Triphenylguanylthioharnstoff (den ich im Folgenden der Kürze halber TG schreiben werde) wurde mit starkem Alkohol (da er in diesem nur sehr wenig löslich ist, fein zerrieben) am Rückflusskühler gekocht unter allmähligem Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so lange bis die Entschwefelung vollendet war, nämlich bis eine Probe der Flüssigkeit durch ammoniakalische Silberlösung nicht mehr geschwärzt wurde.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1066.

Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung enthält das Triphenyldicarbimid, welches in Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist und bei dessen Verdunstung, solange es nicht ganz rein ist, als gelbes Harz zurückbleibt. Es wurde daher die kochende alkoholische Lösung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, dann mit etwas heissem Wasser versetzt, und das in feinen weissen Nadeln fallende Salz, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich ist, durch Auskochen mit verdünntem Weingeist gereinigt. Aus dem Chlorwasserstoffsalz erhält man die Base, indem man es mit Alkohol und kohlensaurem Natron digerirt, bis alles in Lösung gegangen ist, darauf Wasser zusetzt und mit Aether ausschüttelt. Nach dessen Verdunstung nimmt man mit Alkohol auf und erhält aus diesem die Base in schwach gelblichen, feinen, langen Nadeln, welche Krystall-Alkohol enthalten und daher an der Luft mit der Zeit trübe werden. Auch in Aether ist sie leicht löslich, mit violetter Fluorescenz. Sie schmilzt unter kochendem Wasser; einen einigermaassen scharfen Schmelzpunkt (70—74°) zeigt sie erst, wenn durch längeres Erhitzen auf 120° oder durch Kochen mit Wasser der Krystall-Alkohol ausgetrieben ist. Letzterer wurde besonders nachgewiesen, indem man in einem Kölbchen, durch welches ein langsamer Luftstrom strich, auf 120° erhitzte und die abgehenden Dämpfe in concentrirte Schwefelsäure leitete. In dieser konnte dann, nach einigem Erwärmen, Aethylschwefelsäure nach bekannten Methoden nachgewiesen werden.

Die krystallisirte Base hat die Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{16}N_4 + C_2H_6O.$$

Im Luftstrom bei 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet, verliert sie 12.72 pCt. Alkohol; ber. 12.8.

Im Exsiccator getrocknet (wobei der Alkohol nicht entweicht) gab sie bei der Verbrennung 73.88 C, 6.25 H; ber. 73.74 C, 6.14 H.

Zur Stickstoffbestimmung diente eine Probe, welche durch Kochen mit Wasser von Alkohol befreit und dann im Exsiccator getrocknet war. Gef. 17.88, ber. 17.95 N.

Das Chlorwasserstoffsalz, $C_{20}H_{16}N_4, HCl$, wurde bereits beschrieben. Bei 100° getrocknet gab es 10.04 C, ber. 10.19.

Das Platinsalz $C_{20}H_{16}N_4, HCl + \frac{1}{2}PtCl_4 + H_2O$ wird erhalten, indem man die alkoholische Lösung der Base in eine heisse alkoholische Platinchloridlösung giesst. Es fallen sofort schöne rothgelbe Kryställchen, die ihr Krystallwasser erst bei 150° verlieren. In dem exsiccatortrocknen Salz wurden gefunden 3.61 H_2O; ber. 3.36. Ferner 44.96 C, 3.57 H; ber. 44.90 C, 3.55 H. — Das bei 150° getrocknete Salz gab 46.54 C, 3.24 H, 19.11 Pt; ber. 46.47 C, 3.29 H, 18.79 Pt.

Das Schwefelsäure-Salz $C_{20}H_{16}N_4, \frac{1}{2}H_2SO_4H_2O$ fällt aus heisser alkoholischer Lösung der Base durch verdünnte Schwefelsäure

als krystallinisches Pulver. Zur Säure-Bestimmung wurde es mit Alkohol und Ammoniak digerirt, bis Alles in Lösung gegangen war, nach Zusatz von Wasser abgedampft und in der filtrirten wässrigen Flüssigkeit die Schwefelsäure gefällt. Gef. 12.66 H_2SO_4; ber. 12.06.

Andere Darstellung des Triphenyldicarbimids.

Die gleiche Base wurde in folgender Weise gewonnen. Diphenylguanidin wurde im Oelbade eine Stunde lang auf 170—180° erhitzt, wobei Ammoniak und Anilin entweichen. Die Schmelze löst sich leicht in Alkohol. Nach 24 Stunden hat sich etwas Tetraphenylmelamin abgesetzt, welches äusserst schwerlöslich ist. Die davon getrennte Flüssigkeit wird kochend mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Oder die Schmelze wird in Eisessig gelöst und mit heissem Wasser versetzt; das essigsaure Salz scheidet sich in Nädelchen ab, leicht löslich in Alkohol. Die Basis zeigt alle Eigenschaften, welche für dieselbe oben angegeben wurden: dasselbe Aussehen, leichte Löslichkeit in Alkohol und Aether, Fluorescenz der ätherischen Lösung, Schmelzpunkt 70—74°. Die pikrinsauren Salze haben den gleichen Schmelzpunkt 53°. In dem sehr schwerlöslichen Chlorwasserstoffsalz wurde gefunden 10.19 Cl; ber. 10.19.

Triphenylbiguanid. Wird die Entschwefelung von TG bei Gegenwart von Ammoniak ausgeführt, so nimmt die vorige Base (allerdings nur der geringere Theil derselben) im Moment der Entstehung Ammoniak auf und wird zu Triphenylbiguanid. Die Entschwefelung geschieht in diesem Falle vortheilhafter durch Silbersalz. TG wird mit Alkohol übergossen, die äquivalente Menge salpetersaures Silber und reichlich Ammoniak zugefügt und am Rückflusskühler eine Stunde erhitzt, in welcher Zeit die Reaction sich vollendet. Die Lösung wird vom Schwefelsilber getrennt, concentrirt und mit Wasser versetzt. Die harzig ausgeschiedenen Basen werden als Chlorwasserstoffsalze getrennt, von denen das des Triphenylbiguanids leicht, das andere schwer in Weingeist löslich ist, und ersteres durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel gereinigt. Die daraus dargestellte Base ist leicht löslich in Alkohol, aus dem sie in schönen farblosen Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt 137°. Sie hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	72.49	72.95
H	5.95	5.77
N	21.33	21.28

Das **Chlorwasserstoffsalz**, $C_{20}H_{19}N_5$, HCl, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, krystallisirt daraus in Drusen dünner wetzsteinförmiger Prismen. Darin gefunden 9.57 Cl; ber. 9.71.

Das Platinsalz scheidet sich in körnigen rothgelben Krystallen schwerlöslich aus, wenn warme alkoholische Lösungen von Platinchlorid und dem Salzsäuresalz vermischt werden. Es enthält auch bei stark überschüssigem Platinchlorid auf ein Molekül der Basis nur ein halbes Molekül Platinchlorid. Das bei 100° getrocknete Salz hinterliess nach dem Glühen 18.63 Pt; ber. 18.24.

Das Salpetersäuresalz ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; wir haben es nur in undeutlichen Krystallen erhalten können. Das Oxalsäuresalz ist leicht löslich in Wasser, wie in Alkohol. Das Essigsäuresalz ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, mässig schwer in kaltem.

Andere Darstellung des Triphenylbiguanids.

9 g Diphenylguanidin und 7 g Phenylcyanamid wurden in Aether gelöst und in einer verstopften Flasche eine Woche stehen gelassen, wobei nur Spuren krystallinischer Ausscheidung auftraten. Nach Verdunstung des Aethers wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure extrahirt, welche unverändertes Diphenylguanidin sowie das durch Polymerisirung des Phenylcyanamids entstandene Isotriphenylmelamin aufnimmt, und zur Entfernung etwa unveränderten Phenylcyanamids mit etwas Aether gewaschen. So bleibt chlorwasserstoffsaures Triphenylbiguanid zurück, welches aus Alkohol krystallisirt und dann in die Base verwandelt wurde. Diese zeigte den Schmelzpunkt 138° (das vorige Präparat 137°). Die Ausbeute lässt auch hier viel zu wünschen.

Die Identität der auf den zwei verschiedenen Wegen gewonnenen Körper konnte ferner durch folgende Reaction nachgewiesen werden, welche die geringsten Spuren von Triphenylbiguanid zu erkennen gestattet. Erhitzt man die Base mit Schwefelkohlenstoff auf 100°, so wird sie in Triphenylthiammelin verwandelt:

$$C_{20}H_{19}N_5 + CS_2 = C_{21}H_{17}N_5S + H_2S,$$

welches sehr leicht identificirt werden kann. Ich stelle dessen Eigenschaften hier nochmals zusammen. Es löst sich in Kalilauge und wird durch Kohlensäure gefällt. Löst man in Alkohol (worin es für sich sehr wenig löslich) unter Zusatz von etwas Kali und übersättigt kochend mit Salzsäure, so fällt das Salzsäuresalz in schimmernden quadratischen Blättchen. Löst man in Alkohol und Ammoniak und versetzt mit salpetersaurem Silber, so fällt ein eigelbes Silbersalz, löslich in Chloroform mit goldgelber Farbe.

Triphenylthiammelin aus TG. Wird das Additionsproduct von Diphenylguanidin und Phenylsenföl mit Alkohol erhitzt und nicht Quecksilberoxyd, sondern Rhodanquecksilber eingetragen, so giebt es Schwefelwasserstoff ab und nimmt dafür Sulfocyansäure

auf — es entsteht Triphenylthiammelin. Es ist diesee sogar die beste Darstellung des letzteren; immerhin bleibt sie weit hinter der theoretischen zurück, indem der grössere Theil von TG nur einfach entschwefelt wird. Aus 35 g TG und 40 g Rhodanquecksilber wurden höchstens 15 g des Thiammelins erhalten. Man gewinnt es, indem man einen reichlichen Ueberschuss von Natronlauge zufügt, von den Quecksilberverbindungen abfiltrirt, dann mit vielem Wasser versetzt (wodurch Triphenyldicarbimid als harzige Masse ausgeschieden wird) und nun Kohlensäure einleitet. Das niederfallende Thiammelin wird dann in bekannter Weise gereinigt. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt 238°. In seinem Chlorwasserstoffsalz wurde gefunden 17.40 Stickstoff, 8.59 Chlor; berechnet 17.15 Stickstoff, 8.71 Chlor.

Wie im Eingange hervorgehoben, war von besonderer Wichtigkeit die Frage, ob das Triphenyldicarbimid, auch wenn fertig gebildet, in gleicher Weise wie im Entstehungszustande Ammoniak oder Sulfocyansäure aufzunehmen vermag. Es zeigte sich, dass dies nicht der Fall ist.

1) Die Base mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt blieb ganz unverändert. 2) Ihr Chlorwasserstoffsalz setzt sich mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung um zu dem Rhodansalz: verfilzte seidenglänzende Nädelchen, farblos, schwerlöslich in Alkohol. Wird dieses mit Alkohol, noch unter Zusatz von Rhodankalium, auf 150° erhitzt, so findet keine weitere Veränderung statt; das so leicht zu erkennende Phenylthiammelin wird nicht einmal spurenweise gebildet. (Es sei gelegentlich bemerkt, dass auch Schwefelkohlenstoff auf die Basis ohne alle Wirkung ist (etwaiger Austausch von Imidgruppe oder NR gegen Schwefel); es tritt weder Sulfocyansäure noch Phenylsenföl auf). 3) Auch die Elemente des Wassers einzufügen (wie beim Dicyandiamid) gelang nicht; das Chlorwasserstoffsalz wurde vergeblich zu diesem Zweck mit Salzsäure und Alkohol mehrere Stunden auf 120° erhitzt.

Dagegen sollte man erwarten, dass das Triphenyldicarbimid im Entstehungsmoment Wasser aufnimmt, wenn es solches vorfindet — also bei der Entschwefelung, besonders, wenn als Lösungsmittel ein verdünnterer Weingeist zur Anwendung kommt. Das scheint auch zuzutreffen. Die alkoholischen Mutterlaugen des chlorwasserstoffsauren Triphenyldicarbimids enthielten nämlich noch ein leichtlösliches Salz, welches bei Verdunstung des Lösungsmittels in ziemlich grossen Krystallen zurückbleibt. Leider war seine Menge doch zu gering, um es von anhaftenden, klebrigen Massen durch Umkrystallisiren zu befreien. — Um die gesuchte Verbindung, den Triphenylguanylharnstoff in anderer Weise aus TG zu erhalten (Ersetzung von Schwefel durch

Sauerstoff) wurde noch der folgende, in ähnlichen Fällen bewährte Weg versucht:

$$R.SH + C_2H_5.Br = R.SC_2H_5 + HBr$$
$$R.SC_2H_5 + Na.OH = R.OH + Na.SC_2H_5.$$

TG mit Bromäthyl und Alkohol auf 100° erhitzt lieferte das Bromwasserstoffsalz des entsprechenden Mercaptids in schönen Krystallen. Dieses mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht wurde jedoch vollständig zerstört, man erhielt u. A. Diphenylguanidin und Diphenylharnstoff. Weniger heftig wirkt concentrirte Salzsäure. Nach einstündigem Erhitzen mit solcher im Einschmelzrohr im Wasserbade trat starker Geruch nach Mercaptan auf; es blieb ein Salz, welches aus Alkohol krystallisirt dem durch Quecksilberoxyd erhaltenen anscheinend glich — aber es enthielt noch Schwefel und konnte nicht gereinigt werden. Jedenfalls hat es Schwierigkeiten, die Spaltung des Mercaptids zu vollenden, ohne dass weiterer Zerfall eintritt. Die Sache erschien nicht wichtig genug, um sie weiter zu verfolgen.

---

259. B. Rathke: Nachträgliche Notizen über Melamine.

[Aus dem chem. Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Klason hat gezeigt, dass Melam mit Natronlauge erhitzt in Ammelin verwandelt wird. Ersetzt man die Natronlauge durch Ammoniak, so geht es in das ihm noch näher stehende Melamin über.

$$C_6N_6(NH_2)_4NH + NH_3 = 2C_3N_3(NH_2)_3.$$

Daneben wird allerdings auch hier Ammelin in beträchtlicher Menge erzeugt, indem das Ammoniak als Alkali wirkt.

Dieser Versuch ist zwar mit rohem Melam schon von Volhard ausgeführt worden, doch wissen wir jetzt, dass solches bereits viel Melamin als unlösliches Rhodansalz enthält, was zu einer Täuschung hätte führen können. Reines Melam, nach Klason aus der Rhodanammonium-Schmelze durch kochende verdünnte Salzsäure ausgezogen und durch Natronlauge kalt gefällt, wurde mit 30procentigem Ammoniak auf 150° erhitzt, zur Trockne gedampft und mit Wasser aufgenommen, wobei das Ammelin zurückbleibt. Die Lösung enthält das Melamin, welches durch Ueberführung in das schwerlösliche schwefelsaure Salz sofort rein erhalten wird.

Löst man Thiammelin in verdünnter Bromwasserstoffsäure und fügt in der Kälte Bromwasser hinzu, so wird dieses sofort entfärbt und nach kurzer Zeit beginnt ein unlösliches farbloses schweres krystallinisches Pulver sich abzuscheiden. Die Reaction verläuft fast quantitativ. Sobald die Farbe des allmählich zugesetzten Bromwassers nicht mehr verschwindet, wird sofort mittelst der Saugpumpe filtrirt und ausgewaschen, weil die neue Verbindung gegen Säuren selbst in der Kälte einigermaassen empfindlich ist. Dieselbe ist aus dem Thiammelin durch Entziehung von Wasserstoff entstanden.

$$2\,C_3N_3(NH_2)_2.SH + 2\,Br = C_3N_3(NH_2)_2.S \\ | \\ C_3N_3(NH_2)_2.S + 2\,HBr.$$

Ich schlage vor, sie als Dithiammelid zu bezeichnen. Die Substanz hält Brom sehr hartnäckig zurück [1]); dass indess dasselbe nicht zu ihrem Bestande gehört, ergiebt sich schon daraus, dass man den gleichen, durch die physikalischen Eigenschaften und das sehr charakteristische chemische Verhalten leicht zu identificirenden Körper auch erhält, wenn man Thiammelin in verdünnter Schwefelsäure löst und Natriumnitrit hinzufügt. Zur Darstellung eignet sich dieses Verfahren übrigens nicht. — Die Verbindung löst sich in Säuren bei gelindem Erwärmen zunächst klar auf, bald aber findet Abscheidung von Schwefel statt. Die Flüssigkeit enthält jetzt Thiammelin und Ammelin; die Zersetzung verläuft (freilich nicht ganz glatt) nach folgender Gleichung:

$$[C_3N_3(NH_2)_2S]_2 + H_2O = C_3N_3(NH_2)_2.SH + C_3N_3(NH_2)_2.OH + S.$$

Durch Kochen mit kohlensaurem Natron wird das Dithiammelid nicht verändert. Dagegen löst es sich in ätzenden Alkalien auf — indess erst beim Erwärmen und mit bemerkenswerther Langsamkeit.

Geruch nach Ammoniak tritt dabei nicht auf, überhaupt findet keine Veränderung statt und nach dem Erkalten kann durch Essigsäure, auch schon durch längeres Einleiten von Kohlensäure die ursprüngliche Substanz wieder gewonnen werden.

Löst man in kochender Natronlauge und trägt Zinkstaub ein (wobei in Folge einer Nebenreaction sich sogleich Ammoniakgeruch bemerklich macht), so findet Reduction zu Thiammelin statt, welches aus der filtrirten Flüssigkeit durch Essigsäure zu fällen ist. Dass die ursprüngliche Substanz diese Veränderung erfahren hat, giebt sich dadurch zu erkennen, dass sie jetzt sich ohne Schwefelabscheidung in Säuren löst und dass in dieser Lösung Bromwasser wieder unter Entfärbung einen Niederschlag erzeugt.

---

[1]) Demgemäss ist auch das Gewicht des Productes nicht geringer, als das des angewandten Thiammelins, wie die Gleichung erwarten lässt, sondern grösser. Aus 0.887 g erhalten 0.920 (bei 100° getrocknet).

Lassen Entstehung und Verhalten über die Natur der Verbindung schon kaum mehr einen Zweifel, so wird dieselbe durch die Analyse in ausreichender Weise bestätigt, wenngleich es sich als unmöglich erwies, die Substanz in vollkommen reinem Zustand zu erhalten. In bereits beschriebener Weise dargestellt enthielt sie noch 6 pCt. Brom. Um dieses, wenn möglich, zu entfernen, wurde sie längere Zeit mit verdünnter Sodalösung gekocht, nach dem Auswaschen dann bei 120° getrocknet bis zu constantem Gewicht, welches erst nach mehreren Stunden erreicht wurde. Auch jetzt wurden noch 3.4 pCt. Brom gefunden und röthete die Substanz feuchtes Lakmuspapier. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	$C_3H_4N_5S$	Ber. (s. u.)
C	23.87	25.30	23.99 pCt.
H	2.98	2.82	2.90 »
N	46.69	49.37	46.80 »
S	21.51	22.54	21.37 »
Br	3.40	—	3.40 »
O	(1.55)	—	1.55 »

Berechnet man das Brom als Bromwasserstoff, den Sauerstoff als Wasser, so bestand die Substanz aus 3.44 HBr, 1.74 H_2O und 94.82 $C_3H_4N_5S$. Hiernach sind die Zahlen der letzten Columne berechnet. Aehnliche, der theoretischen Zusammensetzung jedoch näher kommende Zahlen wurden bei einer anderen Probe erhalten, die aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung von Thiammelin durch Brom gefällt und noch feucht 10 Minuten mit kohlensaurem Natron gekocht worden war. Sie gab 24.72 Kohlenstoff, 3.38 Wasserstoff, 47.13 Stickstoff, 2.04 Chlor (frei von Brom; 0.0266 Halogensilber hinterliessen 0.0200 Silber).

Noch mögen folgende Beobachtungen angeführt werden. In der Meinung, es möchte das Brom vielleicht nicht als Bromwasserstoff zurückgehalten werden, sondern etwa an Schwefel gebunden sein, versuchte ich dasselbe durch eine gelinde Reduction zu entziehen, indem ich in Natron löste und mit etwas Harnstoff kochte, dann durch Essigsäure fällte. Aber auch hier war die Reduction bereits zu weit gegangen, es war (wie durch Zinkstaub) wesentlich Thiammelin entstanden — denn die Substanz löste sich in heisser Salzsäure jetzt fast ohne Schwefelabscheidung. Es ist nöthig dazu zu bemerken, dass die blos in kochender Natronlauge gelöste und (um alle reducirende organische Substanz zu vermeiden) nicht durch Essigsäure, sondern durch Kohlensäure gefällte Substanz beim Kochen mit Säuren die Schwefelabscheidung noch in unverminderter Stärke zeigte.

Die Zersetzung durch Säuren versuchte ich quantitativ zu verfolgen, um auf solche Weise eine Bestätigung für die Constitution zu erhalten.

Nach der oben gegebenen Gleichung sollte beim Kochen mit Salzsäure genau die Hälfte des Schwefels als solcher niederfallen (A), und die andere Hälfte (B) als chlorwasserstoffsaures Thiammelin in Lösung bleiben. Beide wurden bestimmt, die letztere nach Oxydation durch Salpetersäure als Schwefelsäure. Das Verhältnis A : B fand ich in zwei Proben 1:2.1 und 1:2.3. Das erklärt sich dadurch, dass in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit unmittelbar Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte; es hatte also gleichzeitig eine Oxydation von Schwefel zu Schwefelsäure und Reduction von Dithiammelid zu Thiammelin stattgefunden, welche Vorgänge beide die Menge der in Lösung bleibenden Schwefelverbindungen, also B, erhöhen muesten.

Sehr auffallend bleibt die Löslichkeit des Dithiammelids in Alkalien. Dieselbe kann wohl nur so erklärt werden, dass NaHO als Na und OH sich anlagert, sei es, dass der Schwefel vierwerthig wird:

$$\begin{matrix} C_3H_4N_5 . S \\ | \\ C_3H_4N_5 . S \end{matrix} + 2\,NaHO = \begin{matrix} C_3H_4N_5 . S{<}^{Na}_{OH} \\ | \\ C_3H_4N_5 . S{<}^{OH}_{Na} \end{matrix}$$

oder dass eine Spaltung eintritt unter Bildung von zwei verschiedenen Producten:

$$(C_3H_4N_5S)_2 + 2\,NaHO = C_3H_4N_5 . SNa + C_3H_4N_5 . S . OH$$
$$\text{vielleicht auch} = C_3H_4N_5 . S - SNa + C_3H_4N_5 . OH.$$

Bei Untersuchung des 1-*eso*-Triphenylmelamins (Schmp. 221°) machte ich die merkwürdige Beobachtung[1]), dass dasselbe durch Erhitzen mit Alkohol und wenig Ammoniak auf 150° in das isomere normale oder 3-*exo*-Triphenylmelamin (Schmp. 228°) umgewandelt, also Phenyl aus einem innerhalb des Cyanurringes stehenden NH in ein ausserhalb stehendes hinübergeführt wird. Der Mechanismus dieses Vorganges wurde am angeführten Ort erklärt. Ich habe seitdem eine weitere Beobachtung ganz ähnlicher Art gemacht. Als Isotriphenylmelamin (3-*eso*-; Schmp. 185°) mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 150° erhitzt wurde, konnten neben Sulfocyansäure und Phenylsenföl nachgewiesen werden das zum 1-*eso*-Triphenylmelamin gehörige Triphenylthiammelin, welches ich früher beschrieben habe[2]), und normales Triphenylmelamin. Es waren also 2 und endlich 3 Phenyle aus dem Ringe hinausgewandert. Es ist das offenbar

---

[1]) Diese Berichte XXI, 870.

[2]) Diese Berichte XX, 1065.

so zu denken. Zunächst wird ein (äusseres) Imid gegen Schwefel ausgetauscht:

$$R.NH + CS_2 = R.S + CS.NH,$$

worauf dann die Sulfocyansäure Phenyl für Wasserstoff erst aufnimmt, dann wieder hergiebt, und so fort, und auf diese Weise es aus den inneren Imidgruppen in die äusseren hinüberträgt:

1. $R.N(C_6H_5) + CS.NH = R.NH + CS.N(C_6H_5)$.
2. $R.NH + CS.N(C_6H_5) = R.N(C_6H_5) + CS.NH$.

Der Nachweis geschah in folgender Weise. Der Schwefelkohlenstoff wurde von der festen Masse abgegossen (er hinterliess nach dem Verdunsten das Senföl) und diese in alkoholischem Kali gelöst und mit Wasser versetzt, wodurch ein schwefelfreier Niederschlag fällt. Die alkalische Flüssigkeit enthält Sulfocyankalium, ferner Triphenylthiammelin, welches durch Essigsäure niedergeschlagen und zur Reinigung in das Chlorwasserstoffsalz verwandelt wurde. Durch seine überaus charakteristischen Eigenschaften konnte es leicht identificirt werden. Aus 6 g Isotriphenylmelamin gewann ich $^1/_2$ g. — Aus obigem schwefelfreiem Niederschlag liess sich nichts isoliren, er wurde daher mit rauchender Salzsäure 3 Stunden auf 150° erhitzt. Es konnte jetzt neben ein wenig Normal-Triphenylmelamin (Schmp. 228°), welches der Zersetzung entgangen war, aus solchem gebildete Cyanursäure in namhafter Menge gewonnen werden. (Die isomeren Phenylmelamine liefern bekanntlich, in gleicher Weise behandelt, phenylirte Isocyanursäuren.)

Wenn die oben gemachte Annahme, dass der Transport des Phenyls durch Senföl und Sulfocyansäure vermittelt werde, richtig ist, so musste ganz die gleiche Umwandlung wie durch Schwefelkohlenstoff auch erreicht werden, indem ich Isotriphenylmelamin mit Benzol und (wenigen Tropfen) Phenylsenföl auf 150° erhitzte. In der That konnte auch hier sowohl das Thiammelin als das normale Melamin nachgewiesen werden, letzteres theils direct, theils durch Ueberführung in Cyanursäure.

Normales Triphenylmelamin wurde bei 150° weder durch Schwefelkohlenstoff noch durch Phenylsenföl angegriffen. Bei 180° wirkte ersterer ebenfalls gar nicht, das Senföl ein wenig ein, und zwar unter Zerstörung, nämlich Bildung von Thiocarbanilid.

Ich glaubte früher gelegentlich beobachtet zu haben[1]), dass normales Triphenylmelamin, in Form seines Platinsalzes mit Zink-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 872.

staub und Alkohol erhitzt, in eine neue Base vom Schmp. 146° verwandelt werde, in der ich ein Hydrirungsproduct vermuthete. Dieser Versuch war mit einer sehr geringen Substanzmenge angestellt worden, und zwar in der Absicht, aus unreinem Material durch das Platinsalz hindurch reine Base zu gewinnen. Ich habe ihn seitdem wiederholt, in grösserem Maassstabe und mit solcher Substanz, über deren Natur und Reinheit kein Zweifel bestand, dargestellt theils nach meinem früheren Verfahren, theils aus Cyanurchlorid und Anilin. Immer habe ich aber dabei die ursprüngliche Substanz ganz unverändert wiedererhalten (Schmp. 228°). Und selbst als die Base, in absolutem Alkohol gelöst, kochend mit Natrium behandelt wurde, war das Resultat das gleiche. Es scheint also dieses Melamin, und vermuthlich sämmtliche Melamine, der Hydrirung nicht fähig zu sein.

Ebenso wenig gelang es, in das normale Triphenylmelamin Aethyl einzuführen, mochte nun mit Bromäthyl allein oder mit Bromäthyl und Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Natron, auf 130° erhitzt werden. Nach fractionirter Krystallisation aus Alkohol zeigten die ersten wie die letzten Fractionen fast unveränderten Schmelzpunkt und ihre Platinsalze sehr nahezu den dem Triphenylmelamin zukommenden Platingehalt.

---

260. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Aldoxime. V.[1])

(Eingegangen am 12. Juni.)

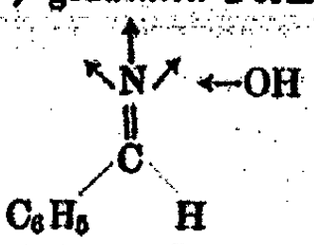
Im Eingang zu einer früheren Mittheilung[2]) habe ich darauf hingewiesen, dass die von Victor Meyer und K. Auwers für die Erklärung der isomeren Benzildioxime gemachten theoretischen Annahmen zu einer Deutung der Benzaldoxime nicht genügen würden, wenn in beiden Fällen structuridentische Verbindungen vorlägen. Gleichzeitig machte ich darauf aufmerksam, dass die Isomerie structuridentischer Benzaldoxime erklärlich wird, wenn man die stereochemischen Betrachtungen von van't Hoff und J. Wislicenus über doppelt gebundene Kohlenstoffatome auf die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in folgender Weise ausdehnt.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1588.

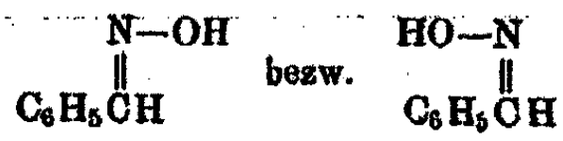
[2]) Diese Berichte XXII, 430.

»Das in der räumlich [1]) gedachten Formel:



durch Doppelbindung festgehaltene Stickstoffatom kann unter Umständen fünfwerthig auftreten und hat dann noch drei Valenzrichtungen für Anlagerungen zur Verfügung. Je nachdem die Hydroxylgruppe in der einen oder anderen Richtung gebunden wird, dürften sich Isomerien zeigen. Auch bei nur drei möglichen Valenzrichtungen würde die Formel nur in dem Falle eindeutig sein, wenn in Bezug zur Hydroxylgruppe der Phenylrest und das Wasserstoffatom symmetrisch gelagert wären.«

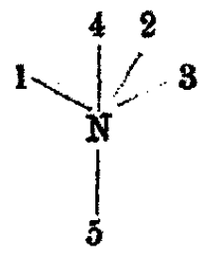
Den aus solchen Annahmen für die Benzaldoxime sich ergebenden Formeln:



stellte sich aber die gewichtige Thatsache entgegen, dass bei der Einführung eines Alkyles (Benzyl) α-Benzaldoxim normale Aether bildet, während bei β-Benzaldoxim das Alkyl in directe Bindung mit dem Stickstoff tritt. Bei Bildung der Benzyläther entstehen Nebenproducte nur in geringer Menge. Den Aethern wurden folgende Formeln gegeben:

α-Verbindung $\qquad$ β-Verbindung

[1]) Bereits 1881 giebt van't Hoff in seinen »Ansichten über die organische Chemie« S. 79 für das Stickstoffatom die geometrisch perspectivische Figur:



worin 1, 2, 3 die gleichen, 4 und 5 die supplementären Valenzen bedeuten. Letztere sind noch unter sich ungleich: eine von beiden bindet vorzüglich negative, die zweite positive Atome oder Gruppen. Die Zeichnung ist leichter verständlich gemacht durch einen Kubus, in dessen Mitte man sich den Stickstoff denkt.

Auf die Betrachtungen van't Hoff's, welche ganz in Vergessenheit gerathen zu sein scheinen, hat mein Freund, Hr. Dr. J. Wagner, im chemischen Centralblatt 1890, I, 660 u. 662 bei Gelegenheit von Referaten über Arbeiten von Behrend bezw. Willgerodt zuerst wieder aufmerksam gemacht.

und es liegt sehr nahe, die Oxime selbst in gleichem Sinne als constitutionsverschieden zu betrachten.

Allerdings muss zugegeben werden, dass die glatte Regenerirung von α- bezw. β-Benzaldoxim aus den Aethern zur Sicherung der Annahme sehr wünschenswerth erscheint, bis jetzt sich aber nur unvollkommen hat ermöglichen lassen.

Aus diesem Grunde habe ich versucht, die leichter wieder zu eliminirende Benzoylgruppe einzuführen, bin aber dabei bisher nicht zu isomeren, sondern zu identischen Körpern gelangt, und zwar entspricht der gewonnene Benzoylester der α-Verbindung[1]). Bereits früher ist erwähnt worden, dass beim Versuch der Aethylirung des β-Benzaldoxims bisweilen in reichlicher Menge normaler Aether erhalten wird[1]). Auch die Oxydation der beiden Oxime mit Ferricyankalium sowie salpetriger Säure hat mir das gleiche Product, Azobenzenylhyperoxyd, geliefert.

In den letzterwähnten Beobachtungen spricht sich eine Structurverschiedenheit der isomeren Oxime nicht aus, es ist aber andererseits fraglich, ob man in denselben ein Indicium für Structuridentität erblicken darf. Die Thatsache, dass aus jedem der isomeren Körper in gleicher Weise ein besonderer Aether erhalten werden kann, erscheint wohl schwerwiegender, als der Umstand, dass bisweilen Umwandlungen in das gleiche Product vorkommen.

Inzwischen haben Auwers und Dittrich[2]) durch den Nachweis, dass α- und γ-Benzilmonoxim normale Aether bilden, für die Benziloxime die stets gemachte Annahme der Structuridentität aufrecht erhalten können.

Ende vorigen Jahres hat nun Goldschmidt[3]) behauptet, dass auch für die beiden Benzaldoxime die Annahme der oben mitgetheilten Constitution der Berechtigung entbehrt. Nach seinen Versuchen mit Phenylcyanat besteht kein Unterschied zwischen der Isomerie der Benzaldoxime und Benzildioxime. Die Bildung verschiedener Aether ist ihm nur ein Beweis dafür, »dass Reactionen, welche nicht bei Abschluss von Wasser verlaufen, nicht zu derartigen Constitutionsbetrachtungen verwendbar sind.«

Dazu will ich vorerst nur bemerken, dass bei Ausschluss von Wasser in absolut alkoholischer Lösung operirt wurde und bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzaldoxim-Natrium sich neben dem Aether nur Chlornatrium bildet. Dass übrigens unter Umständen

---

[1]) Die bei der Einführung von Alkohol- und Säureradikalen in Aldoxime und Ketoxime sich zeigenden Erscheinungen habe ich begonnen, in Gemeinschaft mit Hrn. Köster eingehender zu studiren.

[2]) Diese Berichte XXII.

[3]) Diese Berichte XXII, 3101.

auch Alkohol umlagernd wirken kann, ergeben meine folgenden Versuche.

Bald darauf erklären Hantzsch und Werner[1]) die Benzaldoxime gleich den Benzildioximen für stereochemische Verbindungen und kommen im Verfolg neuer räumlicher Vorstellungen über das Stickstoffatom zu Formeln, welche geschrieben mit den eingangs von mir erwähnten übereinstimmen. Uebrigens haben Hantzsch und Werner selbst in ihrer letzten Abhandlung auf meine früheren Betrachtungen, in denen absichtlich räumliche Vorstellungen über das Stickstoffatom nicht discutirt sind, hingewiesen.

Es fragt sich nun, ob die von Goldschmidt ausgeführten Versuche die Structuridentität so sicher darthun, dass ihnen gegenüber die auf Grund der Bildung verschiedener Aether gewonnenen Ansichten bedeutungslos erscheinen.

Unter Anderem wird die folgende Experimentaluntersuchung zeigen, dass auch die Anisaldoxime, von denen die neue β-Verbindung in alkoholischer Lösung weit weniger labil ist als β-Benzaldoxim, glatt je einen besonderen Benzyläther mit den Charakteren von α- und β-Verbindung liefern.

Bezüglich der Goldschmidt'schen Phenylcyanat-Versuche ist aber der Nachweis geliefert, dass die Anwendung dieses Reagens selbst bei äusserster Vprsicht und bei niedrigen Temperaturen hier leicht zu Umlagerungen führt. Indem sich normales Benzaldoxim mit Phenylcyanat verbindet, entsteht zunächst ein Derivat des Isobenzaldoxims, aus welchem erst durch weitere Umlagerung das von Goldschmidt beschriebene Derivat des normalen Benzaldoxims hervorgeht; auch das aus β-Oxim gewonnene Product bildet sich nicht direct. — Der β-Benzyläther ist noch fähig, eine Molekel Phenylcyanat aufzunehmen.

Die von Hantzsch und Werner[2]) für die Entscheidung über ihre Formeln herangezogene, bei der weiteren Umlagerung beobachtete Wasserabspaltung aus den Benzaldoximen, welche nach ihrer Ansicht bei β-Verbindung leichter als bei α-Verbindung erfolgt, ist ein sekundärer Vorgang, da der Nitrilbildung die Bildung von Amid vorangeht.

Arbeitet man nicht bei höherer Temperatur und beschränkt man die Menge des Essigsäureanhydrids oder lässt dasselbe ganz fort, so entsteht kein Benzonitril, sondern nur Benzamid.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1243.

I. Zur Darstellung der Benzaldoxime.

1. *a*-Benzaldoxim.

Das gewöhnliche flüssige Benzaldoxim ist zuerst im Laboratorium von Victor Meyer durch Petraczek[1]) dargestellt worden. Eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wird mit überschüssiger Soda, Benzaldehyd und soviel Alkohol versetzt, dass eine klare Lösung entsteht. Die Füllung der Gefässe durch Kohlensäure soll Oxydation durch die Luft ausschliessen. Nach 24 Stunden schüttelt man das Oxim mit Aether aus.

Neuerlich behauptet Lachowicz[2]), dass Benzaldoxim bequemer als nach dieser Vorschrift gewonnen werde, wenn man Benzaldehyd zunächst in Hydrobenzamid überführt und dieses mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt. Dass dieser Umweg aber irgend welche Vortheile biete, ist nicht einzusehen. Die von Petraczek für die Dauer der Reaction angegebenen 24 Stunden können durch Erwärmen bis auf wenige Minuten verkürzt werden, und von dem Ausschluss der Luft kann man um so eher absehen, als die vorhandene überschüssige Soda etwa aus dem Aldehyd entstandene Benzoësäure nicht in das Präparat gelangen lässt. Benzaldoxim selbst wird durch Luftsauerstoff nicht verändert.

Um direct Benzaldoxim völlig löslich in Natronlauge zu erhalten, müsste man von reinem aus Bisulfitverbindung abgeschiedenen Benzaldehyd ausgehen. Da aber eine Reinigung des Oxims weit bequemer ist als diejenige des Aldehyds, empfiehlt es sich, nur käufliches Material zu verwenden.

Man giebt zum Aldehyd concentrirte (20—25 procentige) Natronlauge in reichlichem Ueberschuss und fügt unter Umschütteln portionsweise salzsaures Hydroxylamin hinzu. Unter freiwilligem Erwärmen erfolgt sofort Umsetzung. Sobald die Oelschicht und der Benzaldehydgeruch verschwunden sind, lässt man abkühlen, löst etwa auskrystallisirende Natriumverbindung durch Zusatz von etwas Wasser, schüttelt einigemale mit wenig Aether aus und fällt das Oxim aus der wässrigen Lösung mit Kohlensäure. Die Anwendung von concentrirter Natronlauge ist deshalb angezeigt, weil mit steigender Verdünnung der Aether mehr und mehr Oxim extrahirt.

Der Rückstand, welchen der zur Reinigung benutzte Aether hinterlässt, enthält immer auch Oxim und Aldehyd und kann bei folgender Darstellung wieder Verwendung finden, aber auch für sich nochmals wie angegeben, behandelt werden.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2783.
[2]) Diese Berichte XXII, 2887.

Nachdem zwei isomere Benzaldoxime bekannt sind, welche sehr leicht in einander übergehen, erscheint die Frage berechtigt, ob das unter obigen Bedingungen aus Benzaldehyd entstehende Oxim einheitliche α-Verbindung ist. Zu Gunsten dieser Annahme spricht der Umstand, dass Anisaldehyd unter den gleichen Verhältnissen nur α-Verbindung liefert, welche hier fest ist und durch ihren Schmelzpunkt bestimmt charakterisirt wird.

Wo es sich darum handelt, mit einheitlicher reiner Substanz zu arbeiten, pflege ich das Oxim noch durch Ueberführung in die Natriumverbindung zu reinigen. Beim Eintragen der Benzaldoxime in eine ziemlich gesättigte alkoholische Lösung von Natriumäthylat wird nur das Natriumsalz der α-Verbindung und zwar sofort voluminös gefällt und kann durch Absaugen und Auswaschen mit einer Lösung von Natriumalkoholat von der etwa gelöst bleibenden β-Verbindung getrennt werden. Behandlung mit Wasser und Kohlensäure macht aus der Natriumverbindung das Oxim wieder frei. Dasselbe stellt also behandelt ein völlig farbloses dickliches Oel dar. Das ganz verschiedene Verhalten der Natriumverbindungen erweist, dass die beiden Oxime durch die Behandlung mit Natriumalkoholat nicht zu grösseren Antheilen in einander übergehen.

2. β-Benzaldoxim.

Die Entstehung der β-Verbindung habe ich zunächst beobachtet, als α-Benzaldoxim mit einem gefrorenen Gemisch von Schwefelsäure und wenig Wasser behandelt und die entstehende Mischung auf Eis ausgegossen wurde. Bei Einwirkung verdünnter Säuren wird die Substanz aber so bald in α-Verbindung zurückverwandelt, dass in der angegebenen Weise die Darstellung nicht leicht gelingt, zumal, wenn das Ausgangsmaterial nicht völlig rein ist.

Erst die Beobachtung, dass auch bei Ueberführung des α-Benzaldoxims in Chlorhydrat eine Umlagerung in β-Verbindung erfolgt, ermöglicht die Darstellung grösserer Mengen. Man fällt aus einer ätherischen Lösung von α-Benzaldoxim das Chlorhydrat, indem man trockene Salzsäure unter Umschütteln einleitet oder eine frisch bereitete Lösung derselben in Aether hinzufügt, saugt den Krystallbrei ab, wäscht mit Aether nach, trägt darauf in Aether ein, welcher im Scheidetrichter über concentrirte Sodalösung geschichtet ist und bewirkt sofort die Zersetzung durch Umschütteln. Alle diese Operationen sind ohne Unterbrechung hintereinander auszuführen. Bei nicht zu langsamem Abdunsten des Aethers in der Kälte hinterbleibt das β-Oxim in nahezu theoretischer Ausbeute.

Nachdem bisweilen, vornehmlich beim Arbeiten in grösserem Maassstabe, stark ölige Producte erhalten worden waren, habe ich versucht, ob unter Umständen die Umlagerung nur theilweise vor sich

gehe und dem Chlorhydrat ein entsprechendes Salz der α-Verbindung beigemischt sei. Indessen hat sich ergeben, dass ätherische Lösungen bei Temperaturen von 0—34° fast reine β-Verbindung liefern und ebenso bei der Anwendung von Benzollösungen in der Kälte und Hitze fast ausschliesslich β-Verbindung erhalten wird. Ein Oeligwerden der Producte scheint insbesondere durch die umlagernde Wirkung von gebildeter wässriger Salzsäure veranlasst zu werden.

Hr. Privatdocent Dr. A. Fock in Berlin hatte die Güte, mir die folgenden krystallographischen Mittheilungen über ein grosskrystallisirtes Präparat zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danke.

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.5612 : 1 : 0.404.$

Beobachtete Formen:

$b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\ \infty P$ und $q = \{011\}\breve{P}\infty$

Die farblosen an der Luft leicht zerfliesslichen Krystalle sind tafelförmig nach dem Brachypinakoid und bis 4 mm lang bezw. breit und 1 mm dick.

Von den Randflächen war das Brachydoma so unvollkommen ausgebildet, dass die Messung des Winkels nur angenähert erfolgen konnte.

	Beobachtet
$b : m = (010) : (110)$	$= 60°\ 42'$
$b : q = (010) : (011)$	$=$ circ. $68°$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Makropinakoid.

Feste Mittellinie = Axe b.

2 E ca. 100° in Luft (nach Schätzung).

Dispersion $v > \varrho$.

Freies festes β-Benzaldoxim wurde bisher manchmal von einem Tage zum andern in öliges Oxim zurückverwandelt. Diese Unbeständigkeit beruht auf dem Anhaften letzter Spuren fremder Substanzen, welche sich durch Verreiben und Waschen mit Benzol, worin β-Oxim im Gegensatz zur α-Verbindung schwer löslich ist, entfernen lassen. Durch Behandlung mit Benzol gleichsam fixirte Präparate, sind während eines halben Jahres, d. h. so weit meine Erfahrungen reichen, vollkommen fest geblieben. Benzol selbst wirkt bei Siedhitze kaum verändernd, so dass es zum Umkrystallisiren verwendet werden kann.

Wie früher erwähnt, wird β-Benzaldoxim bei Berührung mit Alkohol selbst in der Kälte bald ölig. Beim Sieden einer ätherischen Lösung findet die Umlagerung ebenfalls statt; Anwesenheit geringer Mengen Wasser und Alkohol beschleunigt dieselbe.

II. Darstellung und Verhalten isomerer Anisaldoxime.

Die Resultate, welche bei der Untersuchung der Anisaldoxime gewonnen worden sind, entsprechen vollkommen den bei den Benzaldoximen erhaltenen. Für die Charakterisirung erscheint es vortheilhaft, dass in diesem Falle auch die α-Verbindung krystallisirt.

1. α-Anisaldoxim.

Gleichviel, ob man Anisaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda behandelt oder in starker Natronlauge mit Hydroxylaminsalz zusammenbringt, immer entsteht dasselbe in glasglänzenden, rautenförmigen, meist verwachsenen Krystallen sich abscheidende α-Oxim vom Schmelzpunkt 61—62°. Dasselbe ist in Alkohol, Aether besonders auch in Benzol leicht, in Petroläther und Wasser wenig löslich. Von färbenden Verunreinigungen wird dasselbe zweckmässig durch Waschen mit Benzol befreit.

Westenberger[1]) welcher das Präparat zuerst darstellte, giebt den Schmelzpunkt zu 45° an.

Analyse des α-Anisaldoxims:

0.2790 g Substanz gaben 23 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9O_2N$	Gefunden
N	9.27	9.44 pCt.

Moleculargewicht des α-Anisaldoxims in Eisessig vom Schmelzpunkt 16.4°. Gefriermethode.

Gramm Substanz in 100 g Eisessig	Erniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Ber. für $C_8H_9O_2N$
1.59	0.390	159	151
3.51	0.875	156	151

Von wässriger Alkalilauge wird die Substanz leicht gelöst und auch nach Erwärmen damit durch Kohlensäure wieder unverändert abgeschieden. Bei Einwirkung von Natriumalkoholat in Alkohol während 12 Stunden findet keine Umlagerung statt.

α-Benzyläther.

a) Durch Benzylirung des α-Anisaldoxims.

Fügt man zu einer absolut alkoholischen ziemlich gesättigten Lösung von Natriumalkoholat die berechnete Menge α-Anisaldoxim, so fällt (ganz wie bei Benzaldoxim) die Natriumverbindung des Oxims sofort aus; das berechnete Gewicht Benzylchlorid bewirkt schon beim Stehen in der Kälte Verflüssigung unter Abscheidung von Chlornatrium.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2993.

Der gewonnene Aether erscheint einheitlich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in isolirten, rautenförmigen, glasglänzenden, farblosen Blättchen und schmilzt bei 46.5°.

In Aether und Alkohol ist die Verbindung leicht löslich.

Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure spaltet sich sofort das durch seinen stechenden Geruch ausgezeichnete Benzyljodid ab.

Moleculargewicht des α-Anisaldoximbenzyläthers in Benzol nach der Siedemethode. Moleculare Erhöhung = 26.7°.

Gramm Substanz in 100 g Benzol	Erhöhung	Molecular-gewicht Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$
1.42	0.150	253	241
2.81	0.290	259	241

b) Aus Anisaldehyd und α-Benzylhydroxylamin.

Zu genau demselben Benzyläther gelangt man durch Einwirkung von Anisaldehyd auf α-Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat. Die Umsetzung erfolgt schon in der Kälte binnen kurzer Zeit.

Behandlung des α-Benzyläthers mit Salzsäure.

Entsprechend dem Aether des α-Benzaldoxims lagert der α-Anisaldoxim-Benzyläther beim Einleiten von Salzsäure in Aether dieselbe nicht an. Es entsteht keine Fällung und nach dem Eindunsten bleibt der freie Aether zurück.

2. β-Anisaldoxim.

Gasförmige Salzsäure fällt aus einer ätherischen oder Benzollösung des α-Oxims unter den gleichen Bedingungen wie bei Benzaldoxim ein krystallinisches Chlorhydrat, $C_6H_4(OCH_3)NOH \cdot HCl$. Dasselbe schmilzt unter Gasentwicklung bei 131°.

Analyse:

0.7817 g Substanz erforderten 41.06 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge.

Ber. für $C_8H_{10}O_2NCl$		Gefunden
Cl	18.93	18.65 pCt.

Insbesondere bei raschem Arbeiten mit kleineren Mengen wird Chlorhydrat erhalten, welches bei der Behandlung mit Sodalösung reine β-Verbindung liefert. Aus dieser entsteht durch Salzsäure das Chlorhydrat zurück.

Auch bei α-Anisaldoxim findet, soweit ersichtlich, zunächst eine so gut wie vollständige Umlagerung in die β-Verbindung durch Salzsäure statt. Wenn nicht immer sogleich reine Präparate von β-Oxim erhalten werden, so ist dies auf secundäre Einwirkungen zurückzuführen.

Das β-Anisaldoxim ist wenig löslich in Benzol und kann durch Umkrystallisiren daraus von der leichtlöslichen α-Verbindung getrennt werden.

Die reine Verbindung krystallisirt in zarten Nädelchen vom Schmelzpunkt 130—130.5°.

Analysen des β-Aldoxims:

0.2628 g Substanz gaben 21.7 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_8H_9O_2N$	Gefunden
N 9.27	9.39 pCt.

Moleculargewicht des β-Anisaldoxims in Eisessig vom Schmelzpunkt 16.4°. Gefriermethode.

Gramm Substanz in 100 g Eisessig	Erniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Ber. für $C_8H_9O_2N$
1.50	0.366	159	151
2.87	0.723	155	151

Auch von den Benzaldoximen zeichnet sich die β-Verbindung durch geringere Löslichkeit und einen höheren Schmelzpunkt aus.

Bemerkenswerth ist die grössere Beständigkeit des β-Anisaldoxims in höherer Temperatur und gegenüber Alkohol.

β-Benzaldoxim wird schon vor dem Schmelzen, 120—130°, rasch zum Theil in α-Verbindung zurückverwandelt, während β-Anisaldoxim auch bei langsamem Erhitzen einen constanten Schmelzpunkt zeigt.

Mit Alkohol kann β-Anisaldoxim wochenlang zusammen stehen, ohne dass Veränderung eintritt. Selbst einstündiges Erhitzen damit auf 100° hatte keine Rückbildung von α-Oxim zur Folge; eine solche trat dagegen bei 150° ein.

Gegen Aether zeigt sich die β-Anisverbindung auffallender Weise vielleicht noch weniger beständig als β-Benzaldoxim. Selbst reiner Aether bewirkt beim Sieden in wenigen Stunden eine völlige Umlagerung in das Isomere.

β-Benzyläther.

a) Durch Benzylirung des β-Anisaldoxims.

Zum Unterschied von der α-Verbindung und übereinstimmend mit den Beobachtungen bei β-Benzaldoxim löst sich β-Anisaldoxim in alkoholischem Natriumalkoholat klar auf. Die Umsetzung mit Benzylchlorid erfolgt auch hier schon in der Kälte. Man erhält einen einheitlichen Benzyläther, welcher aus Aether, der ihn nicht reichlich aufnimmt, in farblosen, viereckigen, glänzenden Täfelchen krystallisirt. Von Alkohol wird die Verbindung besonders in der Hitze leichter gelöst. Der Schmelzpunkt liegt bei 106—107°.

Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure giebt der β-Aether kein Benzyljodid. Die Destillation mit Kalilauge liefert

Benzylamin, welches mit Platinchlorid die dafür charakteristischen, goldgelben, stark glänzenden Blättchen liefert.

Jeder Zweifel an der Zusammensetzung ist durch die Bestimmung des Moleculargewichtes ausgeschlossen.

Moleculargewicht des β-Anisaldoximbenzyläthers in Eisessig vom Schmelzpunkt 16.4°. Gefriermethode.

Gramm Substanz in 100 g Eisessig	Erniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$
0.62	0.097	249	241
2.59	0.395	256	241

b) Aus Anisaldehyd und β-Benzylhydroxylamin.

Ebenso leicht wie der α-Benzyläther, wird auch der β-Aether bei der Einwirkung von Anisaldehyd auf freies Benzylhydroxylamin gebildet. Die Uebereinstimmung mit der oben beschriebenen Substanz ist eine vollkommene.

Chlorhydrat.

Gleich dem Aether des β-Benzaldoxims bildet der soeben beschriebene Benzyläther ein Chlorhydrat, welches aus der ätherischen Lösung durch Salzsäure als krystallinisches Pulver gefällt wird. Dasselbe schmilzt bei 167—168° unter Gasentwicklung. — Analyse:

I. 0.2933 g Substanz erforderten 10.36 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge.
II. 0.2537 g Substanz erforderten 9.10 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2NCl$	Gefunden I.	II.
Cl	12.75	12.54	12.73 pCt.

Durch Abspaltung der Salzsäure wird der β-Aether unverändert wiedergewonnen. Aus der Lösung in Eisessig hinterbleibt beim Abdunsten zunächst ein dicker Syrup, welcher bei weiterem Stehen an der Luft zu freiem Benzyläther erstarrt.

III. Weitergehende Umlagerung der beschriebenen Aldoxime.

1. Benzaldoxime.

Aus α- und β-Benzaldoxim erhält man beim Erwärmen mit einer Lösung von wasserfreier Salzsäure in 20 pCt. Anhydrid enthaltender Essigsäure nach meinen früheren Versuchen[1]) hauptsächlich Benzamid und Benzonitril. Die bereits seiner Zeit ausgesprochene Ansicht, dass aus dem alsbald entstehenden β-Oxim durch normale weitere Umlagerung zunächst Benzamid, sodann aus diesem durch die wasserentziehende Wirkung des Essigsäureanhydrids das Benzonitril gebildet werde, hat sich bei neueren Versuchen vollauf bestätigt.

[1]) Diese Berichte XXII, 433.

Wird eine Auflösung von 1 Theil α-Benzaldoxim in fünf Theilen einer 7 pCt. Anhydrid enthaltenden Essigsäure mit Salzsäuregas gesättigt, so findet, ohne dass eine Abscheidung auftritt, sofort Umwandlung in β-Verbindung statt. Beim Eintragen in Sodalösung fällt dieselbe in zarten Nädelchen aus. Schon nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur besteht die aus einer neuen Probe der noch klaren Lösung erhaltene feste Abscheidung fast völlig aus rechtwinklig begrenzten Täfelchen, welche in Aether nicht leicht löslich sind und sich durch den bei 128—130° liegenden, nicht, wie bei β-Oxim, herabgehenden Schmelzpunkt als Benzamid ausweisen.

Eine Verringerung des Anhydrids verlangsamt die Umlagerung etwas, sonst bleiben die Erscheinungen dieselben.

Bei Anwendung von reinem Eisessig (Schmp. 16.4°) ohne Anhydrid konnte erst nach etwa 4 Tagen sicher Benzamid nachgewiesen werden, dessen Menge sich auf Kosten des β-Oxims nun anscheinend rascher vermehrte. Das Auftreten vom Nitril wurde in diesem Falle nicht bemerkt.

2. Anisaldoxime.

α-Anisaldoxim giebt in analoger Weise mit der obigen 7 pCt. Anhydrid enthaltenden Essigsäure und Salzsäure behandelt bei einstündigem Erhitzen, aber auch schon bei mehrtägigem Stehen ausschliesslich Anisnitril, welches aus Wasser krystallisirt, bei 57—58° schmilzt. Dasselbe löst sich leicht in Aether, krystallisirt daraus in zarten Nadeln und giebt beim Kochen mit wässriger Natronlauge das Natronsalz der bei 182—184° schmelzenden Anissäure. Beim Erhitzen des Nitrils mit concentrirter Salzsäure auf 150° entstand unter Abspaltung von Methyl die erwartete Paraoxybenzoïsäure.

Als aber der Versuch ohne Anhydrid mit reinem Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt wurde, gelang auch hier die glatte Umwandlung in Amid.

Salzsäuregas fällt aus der Essigsäurelösung (1 + 5) des α-Aldoxims zunächst etwas krystallinisches Chlorhydrat der β-Verbindung, in welche sich alles Oxim sofort umwandelt. Nach etwa 8—10 Tagen wird diese Abscheidung gelöst, an deren Stelle tritt aber bald (manchmal erst nach einigem Reiben der Gefässwände) eine neue Krystallisation, welche wesentlich aus derben Nädelchen von salzsaurem Anisamid besteht. Beim Zersetzen erhält man ausser etwas β-Oxim Anisamid, welches in Nadeln krystallisirt, in Aether sehr schwer löslich ist und bei 163—164° schmilzt. Henry[1]) giebt den Schmelzpunkt zu 137—138° an; ein aus reiner Anissäure durch folgeweise Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak zum

[1]) Diese Berichte II, 666.

Vergleich dargestelltes Präparat erwies sich mit dem obigen Product als völlig identisch. Beide Präparate lieferten bei der Verseifung mit wässriger Natronlauge Anissäure vom Schmelzpunkt 182—184°.

Alle Versuche wurden gleichzeitig auch mit β-Benzaldoxim und β-Anisaldoxim ausgeführt — natürlich mit ganz dem gleichen Erfolg. Diese Ergebnisse lassen nach wie vor das β-Aldoxim als Zwischenstufe der Umlagerung von dem normalen Oxim zum Amid erscheinen, eine Thatsache, welche in der früheren Formel $C_6H_5C\begin{cases}H\\ NH\\ O\end{cases}$ veranschaulicht wird.

Leipzig. Laboratorium von Prof. W. Ostwald.

(Fortsetzung folgt.)

261. A. von Planta und E. Schulze: Ueber ein neues krystallisirbares Kohlenhydrat.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Das Kohlenhydrat, welches den Gegenstand der nachfolgenden Mittheilung bildet, findet sich in den Wurzelknollen von Stachys tuberifera [1]). Zur Darstellung desselben wurde der aus den zerkleinerten Knollen durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser gewonnene Saft durch auf einander folgende Ausfällung mit Bleiessig und Mercurinitrat gereinigt, sodann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei und Quecksilber befreit, hierauf mit Ammoniak neutralisirt, im Wasserbade zum dünnen Syrup eingedunstet und nun in Weingeist gegossen. Es entstand eine starke Fällung, welche sich am Boden des Gefässes als dunkel gefärbter Syrup ansammelte. Letzterer wurde nach dem Abgiessen des Weingeistes in Wasser gelöst, die Lösung mit Phosphorwolframsäure versetzt,

[1]) Die bei Analyse dieser Knollen erhaltenen Resultate hat der Eine von uns (v. P.) schon vor zwei Jahren in den Landw. Versuchsstationen, Bd. 35, S. 473, veröffentlicht. Daselbst sind auch schon einige vorläufige Angaben über das im Obigen näher beschriebene Kohlenhydrat gemacht worden. Bekanntlich verwendet man jene Knollen seit einigen Jahren als Nahrungsmittel.

so lange noch ein Niederschlag entstand [1]). Das Filtrat von letzterem versetzten wir zur Entfernung der überschüssigen Phosphorwolframsäure mit Barytwasser, leiteten dann Kohlensäure ein, dunsteten die filtrirte Flüssigkeit auf ein geringes Volumen ein und gossen sie sodann in absoluten Alkohol. Es entstand eine weisse flockige Fällung, welche abfiltrirt, wieder in Wasser gelöst und noch einmal mit Alkohol gefällt, dann noch ein- oder zweimal der gleichen Behandlung unterworfen wurde. Das so erhaltene Präcipitat bildete, nachdem es abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet worden war, eine rein weisse, leicht zerreibliche Masse. Die Ueberführung dieser Substanz in Krystallform gelang zuerst auf folgendem Wege: Eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung der Substanz wurde in so viel Weingeist gegossen, dass der letztere nach dem Hinzukommen des Wassers noch 91procentig war [2]). Ein Theil des Kohlenhydrats schied sich sofort aus; die vom Ausgeschiedenen abfiltrirte Lösung lieferte bei mehrwöchentlichem Stehen harte, glänzende Krystalle, welche sich am Boden und an der Wand des Gefässes in Krusten abschieden. Dieselben liessen sich ohne Schwierigkeit aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren.

Man erhält aber auch Krystalle, wenn man das durch Alkohol gefällte amorphe Product mit 90—91procentigem Weingeist kocht und die so gewonnene Lösung der Ruhe überlässt.

Als in die wässerige, bis zum dicken Syrup eingedunstete Lösung der Krystalle ein Krystall eingerührt wurde, verwandelte sich der Syrup bald in einen von mikroskopisch kleinen Krystallen erfüllten Brei.

Das in der beschriebenen Weise dargestellte Kohlenhydrat, welchem wir den Namen Stachyose beilegen wollen, zeigt folgende Eigenschaften: Es schmeckt sehr schwach süsslich. In Wasser löst es sich sehr leicht zu einer neutral reagirenden Lösung, welche die Polarisationsebene des Lichts sehr stark nach rechts dreht. Diese Lösung ist ohne Wirkung auf die Fehling'sche Flüssigkeit; sie reducirt die letztere aber stark, nachdem sie zuvor mit einer Mineralsäure erhitzt worden ist. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert das Kohlenhydrat Schleimsäure: Mit Phloroglucin und verdünnter Salz-

---

[1]) Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen kann die Phosphorwolframsäure bei der Reinigung der auf Kohlenhydrate zu verarbeitenden Pflanzensäfte oder Pflanzenextracte ausgezeichnete Dienste leisten, da durch dieselbe nicht nur stickstoffhaltige Substanzen, sondern auch manche Farbstoffe gefällt werden (man vgl. z. B. die Mittheilungen von E. Schulze und E. Steiger in den Landw. Versuchsstationen, Bd. 36, S. 419.

[2]) Hier und im Folgenden geben wir die Stärke des verwendeten Weingeistes stets in Volumprocenten an.

säure giebt es auch bei längerem Erhitzen keine Rothfärbung. Erhitzt man es dagegen mit Resorcin und concentrirter Salzsäure, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten eine Ausscheidung erfolgt.

Selbst in concentrirter wässeriger Lösung giebt das Kohlenhydrat mit Bleiessig keinen Niederschlag; ammoniakalischer Bleiessig bringt dagegen eine starke weisse Fällung hervor; auch wird die Lösung des Kohlenhydrats in verdünntem Weingeist durch Bleiessig gefällt. Heisse gesättigte Baryt- und Strontianhydratlösungen bringen in der wässerigen Lösung des Kohlenhydrats keine Niederschläge hervor, und selbst bei längerem Kochen mit den genannten Reagentien vermochten wir Ausscheidungen von Baryt- oder Strontianverbindungen des genannten Körpers nicht zu erhalten.

Als die lufttrockenen zerriebenen Krystalle im Luftbade bei 103—104° bis zur Constanz des Gewichts getrocknet wurden, erlitten sie durch Entweichen von Krystallwasser einen Gewichtsverlust von 9.67 pCt. Nach dem Erhitzen bildeten sie eine ungefärbte pulverige Masse. Als sie sodann noch auf 110° erhitzt wurden, erfolgte wieder eine Gewichtsabnahme, welche 1.44 pCt. betrug; gleichzeitig aber blähte sich die Masse stark auf. Bei 115° war der Gewichtsverlust noch etwas grösser; bei dieser Temperatur begann die Masse aber sich gelb zu färben. Diese Erscheinungen scheinen anzudeuten, dass schon bei 110—115° eine tiefergehende Veränderung des Kohlenhydrats eintritt. Es ist demnach das Wahrscheinlichste, dass die bei 103—104° getrocknete Substanz wasserfrei ist.

Die lufttrockenen Krystalle verlieren auch beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure langsam Krystallwasser; doch war letzteres selbst bei mehrwöchentlicher Dauer des Trocknens nicht vollständig entwichen.

Zur Elementaranalyse wurden zwei, nur über Schwefelsäure getrocknete und demnach noch krystallwasserhaltige Präparate verwendet. Die dabei erhaltenen Resultate haben wir auf Grund der bei 103—104° ausgeführten Wasserbestimmungen in bekannter Weise auf die wasserfreie Substanz umgerechnet [1]). Das Präparat A enthielt 0.30 pCt., das Präparat B 1.0 pCt. Asche. Das erstere wurde mit Bleichromat unter Vorlegung von Kupferoxyd im sogen. Bajonnetrohr, das zweite mit Kupferoxyd im beiderseitig offenen Rohr im Luft-, bezw. Sauerstoffstrom verbrannt.

---

[1]) Von der bei der Verbrennung im Ganzen erhaltenen Wasserquantität wurde die Krystallwassermenge abgezogen, der Rest auf Wasserstoff berechnet u. s. w.

Die Resultate, berechnet auf die wasser- und aschenfreie Substanz, waren folgende [1]):

	A.		B.		
	1.	2.	1.	2.	
C	42.79	43.11	43.19	42.59	pCt.
H	6.74	6.66	6.20	6.27	»
O	—	—	—	—	»

Die aus diesen Analysen sich ableitenden Mittelzahlen entsprechen am besten der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ (oder einem Multiplum derselben)[2]), wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ verlangt	Die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ verlangt	Gefunden A.	Gefunden B.	
C	43.64	42.86	42.95	42.89	pCt.
H	6.26	6.35	6.70	6.24	»
O	50.10	50.79	—	—	»

Für das krystallisirte Kohlenhydrat berechnet sich die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 3\,H_2O$ (ber. 9.86, gef. 9.67 pCt. Krystallwasser) oder ein Multiplum derselben.

Dass der Kohlenstoffgehalt bei der Analyse im Durchschnitt ein wenig zu hoch, der Wasserstoffgehalt wenigstens für Präparat B ein wenig zu niedrig gefunden worden ist, lässt sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass schon beim Trocknen des Kohlenhydrats bei 103—104° ein geringer Theil des Wassers abgegeben wurde, welches vollständig bei 110—112° entwich. Wenn man den bei letzterer Temperatur erfolgenden Gewichtsverlust noch auf Rechnung von Krystallwasser setzt, so berechnet sich aus obigen Daten für das wasserfreie Product die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$. Dem krystallisirten Product würde dann die Formel $C_{36}H_{62}O_{31} + 7\,H_2O$ zu geben sein.

Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurden drei Präparate des Kohlenhydrats benutzt; zwei davon waren amorph, das dritte krystallisirt. Es kamen wässrige Lösungen zur Verwendung, welche in 100 Theilen 9.0—9.5 Theile wasserfreie Substanz enthielten. Die in einem Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat ausgeführten Bestimmungen gaben folgende Resultate [3]):

---

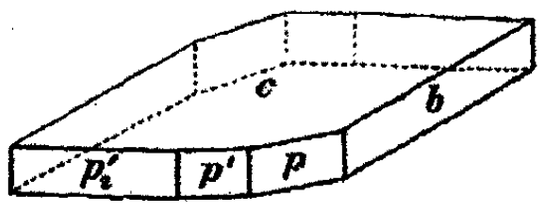
[1]) Hr. A. Likiernik, Assistent am agriculturchemischen Laboratorium, hatte die Gefälligkeit, die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen auszuführen.

[2]) Auch die Formel $C_{34}H_{62}O_{31}$ dürfte vielleicht möglich sein. Die Ausführung einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode behalten wir uns vor.

[3]) Die Resultate sind berechnet für die bei 103—104° getrocknete aschenfreie Substanz.

Präparat I, amorph $[\alpha]_D = +146.7^0$ (in 9 procentiger Lösung)
» II, » » $= +148.8^0$ » $9^1/_2$ » »
» III, krystallisirt » $= +148.1^0$ » 9 » »

Die krystallographische Untersuchung des Kohlenhydrats wurde auf unsere Bitte durch Hrn. Dr. C. Schall in Zürich ausgeführt. Derselbe theilte uns über die Resultate Folgendes mit: »Die Krystalle erscheinen in sehr kleinen Individuen vollständig klar, nur ist die Aufwachsungsfläche immer matt und stellenweise corrodirt. Die übrigen Flächen glänzend, daneben geknickt und gestreift. Die Messungen ergaben zwei im äusseren Habitus verschiedene Formen, von denen die eine in der Figur dargestellt ist.



Krystallsystem: asymmetrisch?
$\alpha = 88^0\ 41^1/_2'$, $\beta = 92^0\ 32^1/_2'$,
$\gamma = 153^0\ 43^1/_2'$.
$a : b : c = 0.7848 : 1 : ?$

Beobachtete Formen:

$c = 0P(001)$, $b = \infty\breve{P}\infty(010)$, $p = \infty P_{,}'(110)$,
$p' = \infty_{,}'P(1\bar{1}0)$, $p_2' = \infty_{,}'\bar{P}^8/_9(8\bar{9}0)$.

	Beobachtet	Berechnet	Grenzen der gemessenen Werthe
$c : b = (001) : (010)$	$= 87^0\ 50'$*	—	$86^0\ 57' — 88^0\ 49'$
$p : b = (110) : (010)$	$= 14^0\ 45'$*	—	$13^0\ 48' — 14^0\ 39'$
$p' : c = (1\bar{1}0) : (001)$	$= 87^0\ 0'$*	—	— —
$p' : p = (1\bar{1}0) : (110)$	$= 60^0\ 59'$*	—	$59^0\ 28' — 61^0\ 21'$
$p : c = (110) : (001)$	$= 87^0\ 55'$	$87^0\ 15^1/_2'$	— —
$p_2' : b = (8\bar{9}0) : (0\bar{1}0)$	$= 88^0\ 51'$	$88^0\ 15^1/_2'$	$88^0\ 22' — 89^0\ 20'$
$p_2' : p' = (8\bar{9}0) : (1\bar{1}0)$	$= 16^0\ 14'$	$15^0\ 59'$	$15^0\ 49' — 16^0\ 46'$
$p_2' : c = (8\bar{9}0) : (001)$	$= 87^0\ 7'$	$87^0\ 33^1/_2'$	— —
$p_2' : c = (\bar{8}90) : (001)$	$= 93^0\ 23'$	$92^0\ 26^1/_2'$	$91^0\ 28' — 93^0\ 28'$

Habitus der Krystalle tafelartig nach c, welches stets mit einem Haufwerk sehr kleiner Krystalle besetzt erschien. Als Gegen- und Aufwachsungsfläche die einer Pyramide. Die zweite Form entsteht durch Aufwachsung nach einer Pyramidenfläche nahe parallel b oder p_2'. — Farblose doppelt brechende Krystalle. Auf b scheint eine Axe auszutreten; auf dieser Fläche und p_2' nahe den Kanten parallele Auslöschung im parallelen polarisirten Licht.«

Inversion der Stachyose.

Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird die Stachyose rasch invertirt. Dabei vermindert sich das Drehungsvermögen der Lösung sehr stark. Den Beweis dafür liefert der folgende Versuch: Wir

lösten 4.8868 g Stachyose (wasser- und aschenfrei) in 20 ccm 2procentiger Schwefelsäure und füllten die Flüssigkeit auf 50 ccm auf. 40 ccm davon wurden 2 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, dann mit etwas Bleiessig versetzt, auf 50 ccm gebracht und nun filtrirt. Das Filtrat drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat 36° nach rechts. Diese Drehung ist nicht viel mehr als die Hälfte der ursprünglichen. Für die in der Flüssigkeit vorhandene Glycose berechnet sich aus vorstehender Bestimmung $\alpha_D = +75^0$[1]).

Unter den Inversionsproducten der Stachyose findet sich Galactose vor. Dies wird durch folgende Versuche bewiesen: Ungefähr 30 g Stachyose wurden mit 1 L 2½ procentiger Schwefelsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten (längeres Erhitzen erwies sich als unnöthig, weil eine Verringerung des Drehungsvermögens dadurch nicht mehr bewirkt wurde). Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mittelst Barythydrate von der Schwefelsäure befreit, sodann in gelinder Wärme bis zum Syrup eingedunstet, der letztere in der Wärme mit 95 procentigem Weingeist extrahirt, der Extract über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen begann die Ausscheidung von Krystallen. Als letztere sich nicht weiter zu vermehren schienen, wurden sie durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit, und sodann mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Das so gewonnene Product besass das Drehungsvermögen der Galactose, wie folgender Versuch beweist: 1.993 g wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 20 ccm gebracht. Diese Flüssigkeit drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparate bei 17° C. 46.4° nach rechts. Daraus berechnet sich $\alpha_D = 80.55^0$. Nach Meissl[2]) ist für Galactose in 10procentiger Lösung bei 18° C. $\alpha_D = +80.51^0$, nach Rindell[3]) $= +80.91^0$. Ferner bestimmten wir nach den von Tollens und Kent[4]) gegebenen Vorschriften die Schleimsäuremenge, welche unser Zucker bei der Oxydation mittelst Salpetersäure lieferte. Aus 1.674 g Zucker erhielten wir 1.2600 g = 75.3 pCt. Schleimsäure. Nach Tollens und seinen Schülern liefert Galactose 74—78 pCt. Schleimsäure. Diese Versuchsergebnisse beweisen, dass Galactose vorlag. Es sei noch erwähnt, dass unser Zucker auch im Aussehen mit Galactose anderer Herkunft übereinstimmte und sich wie diese nicht ganz leicht in kaltem Wasser auflöste.

---

[1]) Doch nur unter der Voraussetzung, dass die Inversion der Stachyose eine vollständige war, und dass demnach aus 504 Th. Stachyose 540 Th. Glycose sich gebildet hatten.

[2]) Journ. für prakt. Chem., N. F., 22, 100.

[3]) Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 4, 170.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 227, 223.

Ueber die Quantität, in welcher Galactose bei Inversion der Stachyose sich bildet, kann die bei Oxydation der letzteren Substanz erhaltene Schleimsäureausbeute Aufschluss geben. Drei Versuche, welche nach den von Tollens gegebenen Vorschriften ausgeführt wurden, gaben folgende Resultate:

a) 1.5730 g wasser- und aschenfreie Substanz gaben 0.5788 g = 36.79 pCt. Schleimsäure.

b) 3.7041 g wasser- und aschenfreie Substanz gaben 1.3700 g = 36.98 pCt. Schleimsäure.

c) 2.478 g wasser- und aschenfreie Substanz gaben 0.944 g = 38.18 pCt. Schleimsäure.

Im Mittel gab die Stachyose demnach 37.32 pCt. Schleimsäure, also ungefähr ebensoviel wie der Milchzucker. Dies macht es sehr wahrscheinlich, dass die Hälfte des bei Inversion der Stachyose entstehenden Glycosegemenges aus Galactose besteht. Was für Inversionsproducte neben letzterer sich noch vorfinden, ist noch unentschieden, doch lässt sich sowohl aus den beim ersten Inversionsversuch, als auch aus den bei directer Untersuchung der nach dem Auskrystallisiren der Galactose übrig gebliebenen Mutterlauge erhaltenen Resultaten schliessen, dass noch eine nach rechts drehende Zuckerart vorhanden war.

Die Stachyose gehört nach ihren Eigenschaften zu denjenigen Kohlenhydraten, welche Tollens[1]) als krystallisirbare Polysaccharide bezeichnet. Er rechnet zu dieser Gruppe die Raffinose (Melitose), die Gentianose und das Lactosin. Dem letzteren ist die Stachyose ziemlich ähnlich; sie gleicht ihm insbesondere auch darin, dass höchst wahrscheinlich das bei ihrer Inversion entstehende Glycosegemenge zur Hälfte aus Galactose besteht. Doch hat man keinen Grund, die beiden Körper für identisch zu erklären. Abgesehen davon, dass die Elementarzusammensetzung derselben nicht die gleiche zu sein scheint, und dass das Lactosin sich beim Trocknen im Luftbade anders verhält als die Stachyose[2]), liegt eine Verschiedenheit im Drehungsvermögen vor. Für das krystallisirte Lactosin wurde in 3 procentiger Lösung $(\alpha)_D = +211.7^0$ gefunden, für das reine amorphe Lactosin je nach der Beschaffenheit der verwendeten Präparate $(\alpha)_D = +168 - +190^0$. Die Stachyose ist viel schwächer rechtsdrehend, wie aus den oben angegebenen Zahlen hervorgeht, und es sind zwischen dem Drehungsvermögen der krystallisirten und der

---

[1]) Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 155.

[2]) Nach den vom Entdecker des Lactosins A. Meyer (diese Berichte XVII, 685) gemachten Angaben erleiden die Lactosinkrystalle bei 110° keinen grösseren Gewichtsverlust als bei 100°.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

amorphen Stachyosepräparate nur ganz unwesentliche Differenzen hervorgetreten. Ein weiterer Unterschied scheint in der Beschaffenheit der neben Galactose noch entstehenden Inversionsproducte zu liegen; denn nach den bis jetzt vorliegenden Versuchsergebnissen geht das Drehungsvermögen einer Lactosinlösung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure auf einen viel geringeren Betrag herunter, als dasjenige einer Stachyoselösung. Es liegen also Gründe genug vor, um die beiden Körper für verschieden zu erklären.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

262. A. von Planta: Ueber einige stickstoffhaltige Bestandtheile der Wurzelknollen von Stachys tuberifera.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Gleichzeitig mit dem in der vorigen Mittheilung beschriebenen Kohlenhydrat wurden einige stickstoffhaltige Bestandtheile der Wurzelknollen von Stachys tuberifera untersucht. Es liess sich vermuthen, dass diese Knollen gleich denjenigen anderer Gewächse neben Eiweissstoffen andere organische Stickstoffverbindungen in beträchtlicher Quantität enthalten würden. Einige quantitative Bestimmungen, deren Ergebnisse früher von mir schon mitgetheilt worden sind [1]), bestätigten die Richtigkeit dieser Vermuthung. Die qualitative Untersuchung zeigte, dass Glutamin, Tyrosin und eine durch Phosphorwolframsäure fällbare organische Base sich vorfanden.

Das Glutamin liess sich durch Ausfällen mittelst Mercurinitrats nach dem von E. Schulze und E. Bosshard [2]) beschriebenen Verfahren aus dem Saft der Knollen gewinnen. Ich erhielt es auf diesem Wege zuerst gemengt mit etwas Tyrosin, welches partiell in den durch das obige Reagens hervorgebrachten Niederschlag eingegangen war. Letzteres blieb zurück, als das Gemenge mit kaltem Wasser behandelt wurde. Durch Auflösen in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Ausfällen mittelst Salzsäure gereinigt, bildete es eine krystallinische

---

[1]) Landwirthschaftliche Versuchsstationen, 35, S. 478.

[2]) Diese Berichte, 16, 312, sowie Landwirthschaftliche Versuchsstationen, 29, 296. Während des Eindunstens der bei Zerlegung des Mercurinitrat-Niederschlags erhaltenen Glutaminlösung wurden von Zeit zu Zeit einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugefügt, wie es von E. Schulze (Journ. für prakt. Chem., N. F. 32, 438, Anm. 1) empfohlen ist.

Masse, welche an den Reactionen leicht als Tyrosin erkannt werden konnte[1]). Das beim Verdunsten der wässrigen Lösung auskrystallisirende Glutamin glich im Aussehen und Verhalten dem aus Runkelrüben gewonnenen Glutamin und gab wie dieses eine schwer lösliche krystallinische Kupferverbindung. In derselben wurden 18.18 pCt. Kupfer gefunden, während die Formel des Glutaminkupfers = $(C_5H_9N_2O_3)_2Cu$ 17.94 pCt. Kupfer verlangt. Beim Kochen mit Barytwasser lieferte das Glutamin unter Ammoniakentwicklung glutaminsaures Baryum. Die mittelst Schwefelsäure aus diesem Salz abgeschiedene Amidosäure wurde in die schön krystallisirende Salzsäureverbindung übergeführt. Hr. Prof. K. Haushofer in München hatte die Güte, die letztere krystallographisch zu untersuchen. Er theilte mir mit, dass die Krystalle vollständig mit den von Becke[2]) gemessenen Krystallen von salzsaurer Glutaminsäure übereinstimmen. Diese Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass der aus den Stachysknollen abgeschiedene stickstoffhaltige Körper Glutamin ist.

Es sei hier daran erinnert, dass Glutamin bisher nur aus den Runkel- und Zuckerrüben[3]) sowie aus den Kürbiskeimlingen[4]) abgeschieden worden ist, dass es aber wahrscheinlich auch in den Wickenkeimlingen[5]) sich findet.

Was die durch Phosphorwolframsäure fällbare organische Base betrifft, welche neben Glutamin und Tyrosin im Saft der Stachysknollen sich vorfindet, so kann ich hier nur mittheilen, dass sie ein gut krystallisirendes Chlorhydrat sowie ein schwer lösliches, gleichfalls gut krystallisirendes Golddoppelsalz liefert und in den Reactionen dem Betaïn gleicht. Der Goldgehalt des Golddoppelsalzes war aber niedriger, als ihn die Formel des Betaïngoldchlorids verlangt. Ob hier Betaïn in unreinem Zustande oder ein von letzterem verschiedener Körper vorlag, kann nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden, welche nach Beschaffung einer grösseren Materialmenge in Angriff genommen werden sollen.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) Es gab sowohl die Hoffmann'sche wie die Piria'sche Reaction. Beim Erwärmen mit Salpetersäure färbte es sich nur gelb (Unterschied vom Ratanhin, welches gleichfalls jene Reactionen giebt).

[2]) Zeitschr. für Krystallographie, 5, 366.

[3]) A. o. a. O, sowie diese Berichte 18, 390.

[4]) Journ. für prakt. Chem., N. F. 32, 436.

[5]) Nach v. Gorup-Besanez, diese Berichte 10, 780.

268. C. Schall: Erweiterung der letzten Abhandlung betreffend Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 6. Juni.)

In der letzten Abhandlung (diese Berichte XXIII, 919) habe ich ein Verfahren ohne Reduction auf Normaldruck und Temperatur unter Anwendung von Bechergläsern beschrieben. Ohne Abzuggebrauch lassen sich dieselben für Toluol, Anilin, Phenanthren und die andern l. c. erwähnten Heizflüssigkeiten verwenden. Die Benutzung von Schwefel gelang nur mit Hülfe von zwei Bunsenbrennern und eines kleineren Becherglases von 9 cm Höhe und 12 qcm Bodenfläche. Das, als Birne dienende Siedekölbchen besass dementsprechend 22 bis 23 ccm Kugelinhalt. Das Becherglas wird in den weiten Glasmantel (l. c. Fig. Buchstabe *I*), der allgemein am besten bis *y* geht, gestellt, und zweckmässig noch mit einem engeren umgeben. Nach Gebrauch ist es zu entleeren. Somit kann auf beschriebene Weise die Dichte bis zu 450° siedender Substanzen bestimmt werden. Das Folgende lehrt, dass verminderter Druck und Heizung auf 360° auch bis 500° C. kochende Körper vom Verfahren nicht ausschliessen wird. — Man erhält die genauesten Resultate bei Benutzung folgender Regeln.

1. Das käufliche Natriumbicarbonat ist in der Regel ohne Weiteres benutzbar, vor Benutzung aber frisch zu glühen oder über concentrirte Schwefelsäure zu stellen. Durch Einwerfen einiger Bicarbonatkörnchen kann die Zersetzungssäure mit Kohlendioxyd gesättigt werden. Nach der Zersetzung darf weiteres Schütteln von *D* (Fig. l. c.) den Manometerstand nicht mehr verändern; etwaige, schwer zu entfernende, kleine, adhärirende Restbläschen (bei spitzem Boden von *a*) sind einflusslos.

2. Die Verbindungsschläuche bestreiche man aussen und zwischen Rand und Glaswandung mit Vaseline und bestreue dann mit etwas Gypsmehl oder fasse mit einem Streifen Asbest an, der von einer Platte losgeschält. (Bei frischen Schläuchen nur die gewöhnliche Fettung der Glastheile.) Bei *e*, wo das Substanzröhrchen, klemmt man am besten ein, da sonst beim Lüften der Schraube leicht ein ganz geringes Zurücksteigen des Quecksilbers stattfindet. Dasjenige beim Einfallen des Röhrchens bleibt unbeachtet[1]). Ich fand es genügend und bequemer, auf den Quecksilbermeniscusrand einzustellen.

---

[1]) Dauert es einige Zeit, bis die Substanz nach dem Einfallen verdampft, so sieht man, wie das Quecksilber sich bis auf eine geringe Differenz auf dem Punkt vor dem Einfallen wieder einstellt. Alsdann ist eine Correction möglich, die aber einflusslos.

(Bleibt derselbe eine Minute lang für das Auge unverrückt stehen, so ist Alles genügend dicht), bei sehr langsamer Senkung kann man nöthigenfalls eine Correction anbringen.

3. Das Manometerrohr der folgenden Versuche besass 2.6 mm inneren Durchmesser. Bis zu 4 mm hat der Quecksilberspiegel bei E mit 4 cm Durchmesser genügende Oberfläche, so dass man mit 15—20 ccm Quecksilber auskommt. Bei 100 ccm Kugelinhalt des Siedekolbens sind mindestens 0.04 g Substanz verwendbar (bei 22 bis 23 ccm 0.01 g). Dadurch wird der Fehler (0.1 mg) bei Anwendung von 0.02 g Soda und 20 resp. 40 mm Druckerhöhung (0.2 mm noch schätzbar) zu 2¼ pCt. der Dichte im ungünstigsten Fall, der aber, der theilweisen Ausgleichung wegen, selten so hoch steigt. Hiermit ist die gewöhnliche Abweichung der einfacheren Dichtebestimmungsmethoden vollkommen erreicht.

Heizkörper	No.	Substanz	s Gramm	s' [1] Gramm	$k_6 - k_5$ Millimeter	$k_5 - k_4$ Millimeter	Dichte gefunden		Dichte berechnet
Schwefel	I	Anthracen, ungereinigt	0.01355	0.00980	34.3	28.0	7.06	Mittel	
»	II	» »	— 1350	— 1630	69.0	29.7	7.01	6.997	
»	III	» »	— 1290	— 2060	85.5	28.5	6.92		
»	IV	» aus Eisessig umkrystall.	— 1080	— 1500	60.0	24.7	6.11		
»	V	» » » »	— 1000	— 1415	57.7	24.1	6.23	6.165	6.165
»	VI	» » » »	— 1730	— 1960	68.6	36.4	6.13		
»	VII	» » » »	— 815	— 1180	51.0	21.0	6.19		

[1] s kann auch recht gut = s' auf der Waage gemacht werden. Zur Erzielung der genauesten Werthe eignet sich diese Abänderung natürlich nicht.

Der ungereinigte Anthracen schmolz bei 212—213° und war nur stark gelb gefärbt, die Abweichungen des gereinigten betragen für die einzelne Bestimmung ca. 1 pCt. Berechnet man Versuch V mit der Sodamenge von IV, so erhält man 6.11 statt 6.23. In beiden Fällen ging der Heizdampf bis zur gleichen Stelle des Birnenhalses. In solchen Fällen genügt daher einmalige Abwägung von Soda.

Verdampfung in indifferentem Gas. Dazu diente nach V. und R. Meyer (diese Berichte XI, 2257) gereinigtes Quecksilber. Bei *e* (l. c.) wird durch eine Einleitungsröhre mit trocknem Kohlendioxyd gefüllt, diese herausgezogen und die Substanz durch eine im Kautschukschlauch *e* gesteckte Glasröhre (um Berührung mit Fett zu vermeiden) eingeschoben.

Heizkörper	No.	Substanz	s Gramm	s' Gramm	k_6-k_5 Millim.	k_5-k_4 Millim.	Dichte gefunden		Dichte berechnet
Schwefel	I	Quecksilber	0.00940	0.02350	51.4	20.1	6.55	Mittel 6.735	6.92
»	II	»	— 1065	— 1800	90.5	29.0	6.92		

Versuche unter vermindertem Druck. Zur Druckerniedrigung diente eine Wasserpumpe, deren Ablaufrohr abgeschnitten und durch Schlauch mit eng darüber gehendem Glasrohr ersetzt war. Der Kautschuk bei *e* muss hier aus Luftpumpenschlauch bestehen, ein gleichmässig nicht allzudünnwandig geblasener Siedekolben ist ohne Weiteres verwendbar, selbst bei 10—20 mm Druck. Bei ca. 200 mm Druck im Manometerrohr verläuft die Sodazersetzung, bei 10—70 mm Druck [1]) die Substanzverdampfung. Der in Centimetern ausgedrückte Druckunterschied = l, der Querschnitt in qcm = $r^2\pi$ vom Manometerrohr, Volumen von Birne und capillarem Theil in ccm = V und = v (grob nach dem Augenmaass geschätzt) so wie der absoluten Temperatur T angenähert gehen daher in einen Correctionsfactor ein $= \left(1 + \frac{l r^2 \pi}{V \frac{273}{273+T}} + v\right)$, mit dem die gefundene Dichte zu multipliciren, um die genauesten Werthe zu erhalten. Die Möglichkeit, wie eben angezeigt zu verfahren, giebt auch ohne Weiteres das Mittel, kohlensäurebindende Substanzen betreffende Dichte zu bestimmen, indem man zuerst bei höherem Druck die Soda zersetzt, dann mit Wasserstoff oder Stickstoff u. s. w. fällt und bei gleicher Heizung und eventuell niederem Druck die Substanz vergast. Für die folgenden Versuche ist V = 100 ccm, ca. v = 16 ccm, $r^2\pi$ = 0.05 qcm.

[1]) Bei Erniedrigung des Druckes muss man etwas warten, bis die geringe Menge in der Flüssigkeit von *D* gelösten Gases entwichen. Wegen etwaiger Risse ist hier der Kautschukstopfen *f* vorsichtshalber ringsum mit Vaseline oder Fett abzureiben und eingefettet einzusetzen. Die folgende Correctionsformel kann durch Niveauabgleichung umgangen werden.

Heizkörper	No.	Substanz	s Gramm	s′ Gramm	$k_6 - k_5$ Millim.	$k_5 - k_4$ Millim.	Dichte gefund.	Dichte corrig.	Dichte berechn.	l Centim.
Toluol (T = 382°)	I	Anilin	0.00600	0.01200	16.0	9.4	3.13	3.22	3.22	50
»	II	»	0.00600	0.01200	16.0	9.5	3.10	3.19		
Anilin (T = 453°)	I	Benzoësäure	0.01065	0.01505	27.0	16.5	4.33	4.47	4.23	48
»	II	»	0.00600	0.00940	16.8	9.8	4.03	4.16		
Diphenylamin	I	Tribromanilin (einmal auf Benzol umkryst.)	0.02955	0.01980	43.5	23.0	10.18	10.35	11.43	20
(T = 573°)	II	» (zweimal a. Benzol						[1]		
»		» umkryst., m. Alkoh. ausgew.; geschm.)	0.04750	0.01980	43.5	33.8	11.10	11.29		
»	I	Anthracen	0.00860	0.01350	29.0	12.0	5.81	6.01	6.165	43
»	II	»	0.00760	0.01610	32.8	9.7	5.91	6.10		
»	I	Schwefel (in CO_2 oder N_2)	0.00570	0.01505	27.0	4.9	7.68	7.99	8.34?	50.8
»	II	» »	0.00370	0.01505	27.0	3.0	8.13	8.45		
»	III	» »	0.00420	0.01505	27.0	3.2	8.66	9.01		
»	IV	» »	0.00370	0.01505	27.0	3.0	8 13	8.45		
Phenanthren (roh)	I	» »	0.00750	0.01000	20.2	8.8	6.34			
»	II	» »	0.00590	0.01000	20.2	6.75	6.50			
»	III	» »	0.00660	0.01410	26.8	6.80	6.79	. . .	6.63	
»	IV	» »	0.00650	0.01410	26.8	5.90	7.60			

[1]) Im Phenanthrendampf wurde, wahrscheinlich durch theilweise Bromwasserstoffabspaltung, die Dichte noch niedriger = 9.65 gefunden.

Aus dieser Tabelle ergiebt sich Folgendes: Bei 30 mm Druck sind für die auf Luft bezogene Dichte = 1 etwa 0.0030 g rathsam, welche proportional der Dichte anwachsen, also 0.03 g ca. für die Dichte 11. (Birnenvolum = 100 ccm.) Für niedrig bis zu 250° siedende Substanzen sind Gasvolumgewichte noch 70° ca. unter dem Kochpunkt bestimmbar [1]), aber letztere Zahl wächst bedeutend mit dem Siedepunkt. Schwefel verdampft noch 140° ca. unter diesem rasch genug und Zinnchlorür sogar 160° ca., denn ich konnte es bei 10 mm Druck im Schwefeldampf verflüchtigen (Zinnchlorür siedet nach H. Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie II, 184 bei 606°).

Die Zahlen für den Schwefel im Phenanthrendampf sind sicher. Bei Versuch III und IV kann die Temperatur nur wenig niedriger gewesen sein (dies geht schon aus der Proportionalität von $k_6 - k_5$ bei Versuch I und III hervor). Die trotzdem stark abweichenden Zahlen für die Dichten (6.34—7.60) scheinen für die Richtigkeit der von Biltz erhaltenen Resultate (l. c. II. 920 und III 228) zu sprechen, wonach kein trimolecularer Schwefel existiren soll (= S_6).

Die trotz der viel kleineren Gewichtsmengen angewandter Substanz merklich constante auf tetramolecularen Schwefel S_8 deutende Dichte des Schwefels im Diphenylamindampf spricht auffallend zu Gunsten der von E. Beckmann aus der Siedepunktserhöhung (l. c. V, 81) hergeleiteten Annahme, dass in der unteren Nähe des Siedepunkts des Schwefels und unterhalb derselben die vierfache Molekel S_8 existenzfähig sei. Dafür sprechen auch nach Beckmann die von Biltz erhaltenen Zahlen.

Ich gedenke, sobald es mir möglich, noch einige Versuche mit Schwefel anzustellen, da die Versuche im Diphenyldampf noch genauer ausführbar.

Das beschriebene Dichtebestimmungsverfahren ist somit allgemein anwendbar.

Zürich. Chemisches Laboratorium der Universität im Mai 1890.

---

[1]) Bekanntlich ist das Hofmann'sche Verfahren noch weiter unterhalb des Kochpunkts anwendbar (Brühl).

264. Th. Zincke und O. Kegel: Ueber die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

Einleitung.

Nach den Angaben von Benedikt [1]), der zuerst eingehender die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin untersucht hat, entsteht bei energischer Bromirung desselben in wässriger Lösung eine Verbindung C_6Br_3HO, welche Phlorobromin genannt wird. Später beobachtete Benedikt [2]), dass neben diesem Phlorobromin sich öfters eine zweite, nach der Formel $C_6Br_6O_3$ zusammengesetzte Verbindung bilde, also ein Hexabromphloroglucin.

Das Phlorobromin wurde der Einwirkung von Alkohol und von Ammoniak unterworfen und gefunden, dass es durch Alkohol in Pentabromaceton, C_3Br_5HO, übergeht, während unter dem Einfluss von Ammoniak neben Bromoform eine Verbindung $C_5Br_6H_4N_2$ sich bildet.

In Gemeinschaft mit Hazura [3]) hat Benedikt diese Untersuchung einige Jahre später wieder aufgenommen und gezeigt, dass das Phlorobromin fast quantitativ entsteht, wenn die Einwirkung von Brom in der Kälte und in sehr verdünnter Lösung vor sich geht (1 Theil Phloroglucin, 2000 Theile Wasser, 7 Theile Brom), während bei Anwendung einer concentrirten Lösung und Bromiren in gelinder Wärme (1 Theil Phloroglucin, 100 Theile Wasser von 40° und 9.6 Theile Brom in vier Portionen) neben dem Phlorobromin zwei weitere Verbindungen sich bilden: das schon erwähnte Hexabromphloroglucin, $C_6Br_6O_3$ und ein Octobromphloroglucin, $C_6Br_8O_3$. Das Hexabromphloroglucin wurde auch diesmal in ungenügender Menge und nicht hinreichend rein erhalten, um eine genaue Untersuchung zu gestatten, doch konnten Benedikt und Hazura nachweisen, dass es noch ein Phloroglucinderivat sei, da es sich durch Zinn und Salzsäure wieder in Phloroglucin verwandeln liess. Ein gleiches Verhalten zeigte das Octobromid und wurde dasselbe daher als Hexabromphloroglucindibromid: $C_6Br_3(OBr)_3.Br_2$ aufgefasst. Das Phlorobromin liess sich dagegen nicht in Phloroglucin zurückverwandeln.

Im Hinblick auf unsere Versuche über die Chlorderivate des Phloroglucins und anderer Phenole verdient jedenfalls die Verbindung

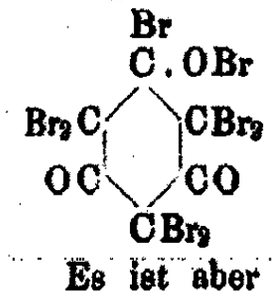
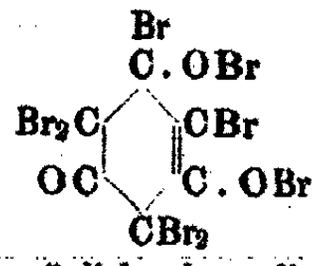
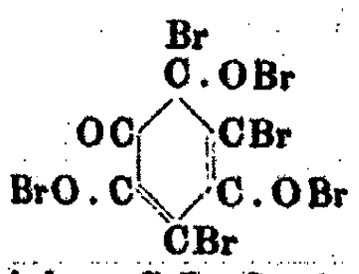
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 165.
[2]) Jahresber. 1880, 645.
[3]) Monatshefte 6, 702.

$C_6Br_8O_3$ ein besonderes Interesse; ist dieselbe noch ein Phloroglucinderivat, enthält sie noch den sechsgliederigen Ring, so muss sie als ein **Bromoxylderivat** oder mit anderen Worten als ein Derivat der **unterbromigen Säure** aufgefasst werden. Von einem **Ketobromid** im Sinne unserer Auffassung kann hier nicht die Rede sein, man müsste denn an eine Addition von 1 Molekül Brom mit 1 Molekül

Hexabromtriketon $\begin{matrix} CO-CBr_2-CO \\ | \qquad\qquad | \\ CBr_2-CO-CBr_2 \end{matrix}$ denken wollen, was uns nicht

zulässig erscheint; unter diesen Verhältnissen wird vielmehr eine der drei folgenden Formeln in Betracht kommen:

Es ist aber auch möglich, dass die Verbindung $C_6Br_8O_3$ dem Phloroglucin nicht mehr nahe steht, dass sie bereits eine offene Kette enthält, welche sich unter dem Einfluss von Reductionsmitteln durch Abspaltung von Brom wieder schliesst, wodurch ein Phloroglucinderivat zurückgebildet wird, zunächst das oben formulirte **Hexabromtriketon**. Die einzig zulässige Formel ist dann die folgende:

$$CBr_3-CO-CBr_2-CO-CBr_2-COBr,$$

welche allerdings ein Säurebromid darstellt, im Uebrigen aber nicht als durchaus unwahrscheinlich hingestellt werden darf, namentlich nicht im Hinblick auf die von **Benedikt** und **Hazura** ermittelten Beziehungen jener Verbindung zum **Phlorobromin**; durch Behandeln mit Brom und Wasser geht das Octobromid in dieses letztere über, welches seinerseits eine offene Kette zu enthalten scheint, da es bei der Reduction kein Phloroglucin zurück bildet. Ist aber in dem Phlorobromin, welches nach **Benedikt** und **Hazura** ebenfalls sechs Kohlenstoffatome enthält, eine offene Kette vorhanden, so kann auch das Octobromid eine solche enthalten.

Schwer verständlich ist allerdings, wie durch Einwirkung von Brom und Wasser das Octobromid $C_6Br_8O_3$ in eine nach der Formel C_6Br_9HO zusammengesetzte Verbindung übergehen soll; auch die Bildung von **Phlorobromin**, C_6Br_9HO aus **Phloroglucin**, $C_6H_6O_3$ ist garnicht zu erklären.

Diese verschiedenen Erwägungen haben uns veranlasst, die Versuche von **Benedikt** und **Hazura** zu wiederholen; vor Allem lag uns daran, über die Natur der Verbindung $C_6Br_8O_3$ in's Reine zu kommen, um eventuell unsere bis jetzt geäusserten und durch zahlreiche Versuche gestützten Ansichten über die Halogenderivate von Phenolen modificiren zu können.

Unsere Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Phloroglucin hat aber ganz andere Resultate ergeben, wie die von Benedikt und Hazura ausgeführte, sowohl was die Zusammensetzung und das Verhalten des Phlorobromins angeht, als auch bezüglich des ganzen Verlaufes der Reaction. Wir haben keine Beobachtung gemacht, welche uns zwingen könnte, die von uns untersuchten Halogenderivate der Phenole anders zu interpretiren, als dieses bis jetzt geschehen ist.

Das Phlorobromin, für welches Benedikt und Hazura die Formel: C_6Br_3HO aufstellen, besitzt nach unseren Untersuchungen die Zusammensetzung: $C_5Br_3O_2$; es ist seinem Verhalten nach zu urtheilen, nichts anderes als ein Perbromacetylaceton, entsprechend der Formel:

$$CBr_3-CO-CBr_2-CO-CBr_3;$$

es gehört derselben Reihe von Verbindungen an, wie die beiden aus dem Hexachlortriketo-*R*-hexylen

$$\begin{array}{l} CO-CCl_2-CO \\ | \qquad\qquad | \\ CCl_2-CO-CCl_2 \end{array}$$

durch Einwirkung von Chlor und Brom erhaltenen Producte: $C_5Cl_8O_2$ und $C_5Cl_6Br_2O_2$, für welche wir die Formeln:

$$CCl_3-CO-CCl_2-CO-CCl_3 \text{ und}$$
$$CCl_2Br-CO-CCl_2-CO-CCl_2Br$$

aufgestellt haben.

Bei der Bildung des Phlorobromins — der Kürze wegen behalten wir den Namen bei — aus dem Phloroglucin resp. dem zunächst entstehenden Tribromphloroglucin wird also ein Atom Kohlenstoff abgespalten, welches nur in Form von Kohlensäure austreten kann. In der That ist das Freiwerden von Kohlensäure, wenn man die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin in gelinder Wärme und bei der Concentration von 1 : 100 vor sich gehen lässt, sehr leicht zu erkennen; Benedikt und Hazura scheinen das Auftreten derselben aber übersehen zu haben oder als unwesentlich zu betrachten, wenigstens erwähnen sie nicht, dass Kohlensäure frei wird.

Dass das Phlorobromin aber direct aus dem Tribromphloroglucin nach der Gleichung:

$$C_6Br_3O_3H_3 + 5Br_2 + H_2O = C_5Br_8O_2 + CO_2 + 5BrH$$

entsteht, ist wenig wahrscheinlich, die Bildung desselben wird wohl in derselben Weise verlaufen, wie die der beiden oben erwähnten Acetylacetonderivate, d. h. es entsteht zunächst ein Hexabromtriketo-*R*-hexylen, welches durch Brom und Wasser genau so zersetzt wird, wie die correspondirende Chlorverbindung:

$$\begin{array}{l} CO-CBr_2-CO \\ | \qquad\qquad | \\ CBr_2-CO-CBr_2 \end{array} + 2Br_2 + H_2O = \begin{array}{l} CO-CBr_3 \\ | \\ CBr_2-CO-CBr_3 \end{array} + CO_2 + 2HBr$$

Zu erwarten war nun, dass Tribromphloroglucin, welches, wie schon erwähnt, als erstes Product der Bromeinwirkung auftritt, mit Chlor behandelt, ein gemischtes Acetylacetonderivat:

$$CCl_2Br—CO—CBrCl—CO—CCl_2Br$$

geben würde, während aus Trichlorphloroglucin beim Behandeln mit Brom ein Derivat:

$$CClBr_2—CO—CClBr—CO—CClBr_2$$

entstehen musste.

Die erstere Muthmaassung hat sich nicht bestätigt, wohl aber die letztere; bei der Einwirkung von Brom auf Trichlorphloroglucin bildet sich in der That eine Verbindung $C_5Cl_3Br_5O_2$, welche nur durch die zuletzt gegebene Formel ausgedrückt werden kann.

Merkwürdigerweise wird dieselbe Verbindung auch bei der Einwirkung von Chlor auf Tribromphloroglucin erhalten, hier aber neben verschiedenen anderen Verbindungen, welche zum Theil ölig waren und deren Natur nicht sicher aufgeklärt werden konnte.

Der Verlauf der Reaction ist jedenfalls verwickelt, einerseits wird durch Aufnahme von Chlor und Abspaltung von Salzsäure die Verbindung $\begin{matrix} CO—CClBr—CO \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CClBr—CO—CClBr \end{matrix}$ entstehen, andererseits aber auch Brom in Freiheit gesetzt werden, letzteres oder auch Bromchlor führt nun eine Spaltung und Oxydation des obigen Triketons herbei, wie dieses die folgenden Formeln ausdrücken:

$$\begin{matrix} CO—CClBr—CO \\ | \quad\quad\quad | \\ CClBr—CO—CClBr \end{matrix} + BrCl + H_2O = \begin{matrix} CO—CClBr—COOH \\ | \\ CClBr—CO—CClBr_2 \end{matrix} + HCl$$

$$\begin{matrix} CO—CClBr—COOH \\ | \\ CClBr—CO—CClBr_2 \end{matrix} + BrCl = \begin{matrix} CO—CClBr \\ | \\ CClBr—CO—CClBr_2 \end{matrix} + CO_2 + HCl.$$

Ein solcher Verlauf der Reaction fordert aber, dass gleichzeitig chlorreichere Verbindungen entstehen; das ist nun auch der Fall, ein in geringer Menge erhaltenes Nebenproduct entsprach annähernd der Formel: $C_5Cl_6Br_2O_2$ und gab mit Ammoniak ein Zersetzungsproduct, in welchem auf 1 At. Brom 4 At. Chlor enthalten waren (vergl. den experimentellen Theil).

Bei der Einwirkung von Brom auf Trichlorphloroglucin verläuft die Reaction in ähnlicher Weise, zunächst entsteht das gemischte Triketon: $C_6Br_3Cl_3O_3$, welches dann durch Brom und Wasser zerlegt wird.

Die oben gegebene Constitutionsformel des Phlorobromins glauben wir aus der Zersetzung desselben mit Wasser, mit Alkohol

und mit Ammoniak herleiten zu dürfen. Schon Benedikt[1]) hat das Verhalten des Phlorobromins gegen Alkohol und gegen Ammoniak untersucht, bezüglich des ersteren ist er auch zu richtigen Resultaten gekommen, während er sich, was die Erklärung der Einwirkung von Ammoniak angeht, gründlich geirrt hat. Benedikt glaubt beim Behandeln des Phlorobromins mit Ammoniak eine Verbindung $C_5Br_6H_4N_2$ erhalten zu haben und giebt folgende Zersetzungsgleichung:

$$\underset{\text{Phlorobromin}}{C_6Br_9HO} + 2NH_3 = C_5Br_6H_4N_2 + CHBr_3 + H_2O.$$

Von der Verbindung $C_5Br_6H_4N_2$ sagt Benedikt, dass sie bei Behandeln mit Kalilauge Bromoform und Ammoniak gebe und leicht in eine bromhaltige Säure übergeführt werden könne, deren Amid sie wahrscheinlich sei.

Abgesehen von der Zusammensetzung ist das alles richtig, denn jene Verbindung ist nichts anderes als Tribromacetamid: CBr_3CONH_2, dessen Bildung nach dem folgenden Schema verläuft:

$$\begin{array}{cccccc} CBr_3- & CO- & -CBr_2- & -CO- & CBr_3 \\ NH_2- & -H & H- & -NH_2 & \end{array}$$

also genau in derselben Weise wie bei der correspondirenden Verbindung $CCl_2Br—CO—CCl_2—CO—CCl_2Br$. Durch Behandeln mit Schwefelsäure lässt sich das Tribromacetamid leicht in Tribromessigsäure überführen.

Beim Erhitzen mit Alkohol erhielt Benedikt Pentabromaceton neben einem öligen Körper, welcher aber jedenfalls nichts anderes ist als ein Gemisch von Di- und Tribromessigsäureäther mit Bromoform; die Hauptzersetzung kann durch die Gleichung:

$$CBr_3—CO—CBr_2—CO—CBr_3 + C_2H_5OH = CBr_3COOC_2H_5 + CBr_3—CO—CHBr_2$$

ausgedrückt werden, das Pentabromaceton reagirt dann mit dem Alkohol weiter.

Wendet man an Stelle von Alkohol Wasser an, so entsteht ebenfalls Pentabromaceton, und daneben Bromoform und Kohlensäure als Zersetzungsproducte der Tribromessigsäure.

Wie man sieht, ist das Verhalten des Phlorobromins ganz gleich dem der Verbindung $C_5Cl_6Br_2O_2$, welche wir aus dem Triketon, $C_6Cl_6O_3$, durch Einwirkung von Wasser und Brom erhielten und da überdies das Phlorobromin auch aus einem Hexabromtriketon $C_6Br_6O_3$ (vergl. unten) dargestellt werden konnte, so glauben wir bezüglich der Interpretation desselben uns nicht zu irren.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 167.

Dem Phlorobromin, $C_5Br_3O_2$, ganz analog verhält sich die aus Trichlorphloroglucin und Brom erhaltene Verbindung, $C_5Cl_3Br_5O_2$; beim Behandeln mit Ammoniak bildet sich Dibromchloracetamid, $CBr_2ClCONH_2$, was mit der von uns angenommenen Constitution: $CBr_2Cl—CO—CClBr—CO—CBr_2Cl$, durchaus im Einklang steht.

Mehr Mühe und Zeit hat die Untersuchung der Derivate gekostet, welche neben dem Phlorobromin entstehen, sobald die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin in concentrirter Lösung und bei gelinder Wärme erfolgt. Benedikt und Hazura schreiben auf 10 g Phloroglucin 96 g Brom vor, welche in Portionen von 24 g zu dem in 1 L Wasser von 40° gelösten Phloroglucin gesetzt werden sollen; über die Gründe, welche sie zu diesem Verfahren veranlasst haben, äussern sie sich nicht und geben auch nichts über die dabei auftretenden Erscheinungen an, obgleich dieselben ganz charakteristisch sind.

Wir haben Folgendes beobachtet: Nach Zusatz der ersten Portion Brom wird die Flüssigkeit durch das sich ausscheidende voluminöse Tribromphloroglucin fast breiartig, kommt jetzt die zweite Menge hinzu, so tritt rasch Lösung des ausgeschiedenen Bromderivats ein, auf Zusatz der dritten Portion findet Ausscheidung eines öligen bald erstarrenden Körpers statt, während gleichzeitig Kohlensäure entweicht, das Brom verschwindet langsamer; die vierte Portion endlich bewirkt kaum bemerkbare Aenderungen und nur ein kleiner Theil des Broms tritt in Reaction, die Hauptmenge bleibt unverändert und löst sich einfach im Wasser auf. Das nicht verbrauchte Brom haben wir maassanalytisch bestimmt und so gefunden, dass auf 10 g Phloroglucin höchstens 76—80 g Brom verbraucht werden.

Das auf diese Weise erhaltene Rohproduct soll nach Benedikt und Hazura drei verschiedene Verbindungen enthalten: Phlorobromin, die Verbindung $C_6Br_8O_3$, und in geringer Menge eine andere von der Formel $C_6Br_6O_3$ (vergl. oben).

Wir haben nun, obgleich wir die Versuche oft wiederholt haben, die Verbindung, $C_6Br_8O_3$, nicht erhalten können, neben dem Phlorobromin, $C_5Br_8O_2$, erhielten wir eine Verbindung, $C_5Br_7HO_2$, und die Verbindung $C_6Br_6O_3$; die Trennung dieser drei Körper ist ziemlich schwierig, sie gelingt aber viel leichter, wenn weniger Brom bei der Bromirung verwendet wird.

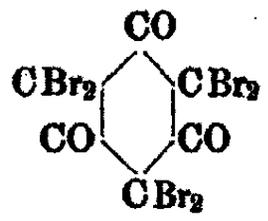
Das negative Resultat unserer Versuche inbetreff der Verbindung $C_6Br_8O_3$, beweist natürlich noch nicht, dass dieselbe überhaupt nicht existirt, aber wir halten es doch nicht für unmöglich, dass Benedikt und Hazura ein Gemenge von Phlorobromin resp. $C_5Br_7HO_2$ mit $C_6Br_6O_3$ in Händen gehabt haben. Bei Versuchen, diese Verbindungen mit Hülfe von Chloroform zu trennen, erhielten

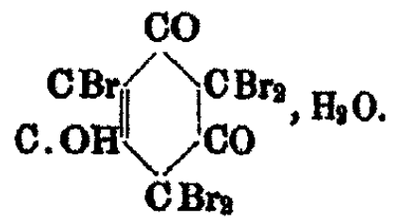
auch wir einigemal Krystalle von annähernd 118° Schmelzpunkt, konnten dieselben aber bei Anwendung anderer Lösungsmittel in Phloro-bromin und das Hexabromid zerlegen. Beim Umkrystallisiren machte sich mehrfach auch ein Freiwerden von Brom bemerkbar und dachten wir anfangs, dass eine Zersetzung der Verbindung $C_6Br_6O_3$ stattgefunden habe und uns dieselbe deshalb entgangen sei, später fanden wir, dass auch bei bromärmeren Verbindungen Abspaltung von Brom eintreten kann, welche meistens von einem Verschmieren der Substanz begleitet ist.

Einige der von Benedikt und Hazura gemachten Beobachtungen lassen sich allerdings nicht mit unserer obigen Annahme in Uebereinstimmung bringen, so der Umstand, dass beim Behandeln mit schwefliger Säure auf ein Molekül der fraglichen Substanz fünf Moleküle Bromwasserstoff entstehen, auch die Bildung einer Verbindung $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure erscheint unverständlich, dieselbe wird freilich nicht klarer, wenn eine Verbindung $C_6Br_3(OBr)_3Br_2$ vorliegt.

Eine vierte interessante Verbindung erhält man bei nicht zu Ende geführter Bromirung des Phloroglucins; wie oben erwähnt wurde, löst sich nach dem Zugeben der zweiten Portion Brom das ausgeschiedene Tribromphloroglucin wieder auf, und schüttelt man jetzt mit Aether aus, so geht in diesen eine Verbindung: $C_6Br_5H_3O_4$ oder $C_6Br_5HO_3, H_2O$ über.

Was die Constitution dieser letzteren Verbindung, sowie der Verbindung $C_6Br_6O_3$ angeht, so glauben wir beide als Ketobromide des Phloroglucins ansehen und durch die folgenden Formeln ausdrücken zu dürfen:





Die Verbindung $C_6Br_6O_3$ entspricht unserer Meinung nach dem Hexachlortriketon, $C_6Cl_6O_3$, würde also als Hexabromtriketo-*R*-hexylen zu bezeichnen sein; für die zweite Verbindung fehlt es an einem Analogon, man wird sie vorläufig Pentabromdiketo-oxy-*R*-hexen nennen können.

Hervorheben müssen wir indessen, dass beide Verbindungen ganz bemerkenswerthe Verschiedenheiten von dem Hexachlortriketon zeigen, bedeutend grössere als wir erwartet hatten, so dass die Möglichkeit einer anderen Constitution wohl in Erwägung gezogen werden darf. Wir halten eine solche aber nicht für wahrscheinlich, glauben vielmehr, dass es das Brom ist, welches die Verschiedenheit hervor-

ruft, und dass allgemein correspondirende Ketochloride und Bromide ein abweichendes Verhalten zeigen werden.

Die leichte Spaltbarkeit, welche das Hexachlortriketon auszeichnet, fehlt bei den Bromverbindungen; sie sind zwar nicht indifferent gegen Wasser, aber wenn Einwirkung stattfindet, so entsteht der Hauptsache nach Tribromphloroglucin; auch mit Alkohol konnte keine Spaltung erzielt werden und ebenso wenig mit Ammoniak; letzteres wirkt zwar energisch ein, aber die entstehenden Verbindungen zeigten zur Untersuchung wenig geeignete Eigenschaften, nur so viel ist sicher, dass nicht Säureamide mit zwei oder drei Atomen Kohlenstoff hier entstanden sind.

Unter diesen Umständen wäre die Darstellung gemischter Verbindungen von Bedeutung gewesen, die dahin gerichteten Versuche blieben aber erfolglos. Als wir auf wasserfreies Tribromphloroglucin in Chloroformlösung Chlor einwirken liessen, um zu der Verbindung $C_6Cl_3Br_3O_3$ zu gelangen, wurde sofort Brom frei und wir erhielten reines Hexachlortriketon, $C_6Cl_6O_3$; in wässeriger Lösung verläuft, wie schon erwähnt wurde, die Reaction complicirter, und auch die von Brom auf Trichlorphloroglucin hat nicht zum Ziele geführt, als Zwischenproduct kann hier die Verbindung $C_6Br_3Cl_3O_3$ entstanden sein, sie zersetzt sich aber jedenfalls leicht, da neben Kohlensäure ein Acetylacetonderivat, $C_5Cl_3Br_5O_2$, erhalten wurde (vergl. oben).

In Bezug auf das Verhalten bei der Reduction gleichen die beiden Bromverbindungen: $C_6Br_6O_3$ und $C_6Br_5HO_3,H_2O$ dem Hexachlortriketon, sie werden zu Tribromphloroglucin, $C_6Br_3(OH)_3$, und unter günstigen Umständen auch zu Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, reducirt. Auch gegen Brom verhalten sich beide wie die Chlorverbindung; während diese in $C_5Cl_6Br_2O_2$ (Dibromhexachloracetylaceton) übergeht[1]), liefert das Hexabromtriketon Phlorobromin, $C_5Br_8O_2$, welches nach unseren Versuchen ebenfalls ein Acetylacetonderivat ist; die stattfindende Zersetzung kann in beiden Fällen durch die Gleichung:

$$C_6X_6O_3 + 4Br + H_2O = C_5X_6Br_2O_2 + 2BrH + CO_2$$

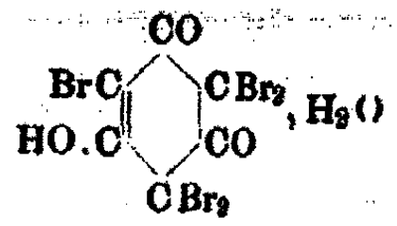
ausgedrückt werden.

Aus dem Pentabromoxydiketon, $C_6Br_5HO_3,H_2O$, entsteht unter den gleichen Bedingungen neben Phlorobromin eine Verbindung $C_5Br_7HO_2$; auch hier verläuft also die Einwirkung von Brom entsprechend der obigen Gleichung. Diese Verbindung $C_5Br_7HO_2$ ist identisch mit der beim directen Bromiren des Phloroglucins erhaltenen; ihre Constitution soll später erörtert werden.

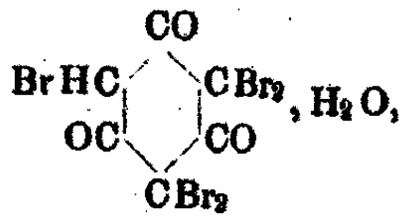
---

[1]) Diese Berichte XXIII, 235.

Was die dem Pentabromderivat gegebene Formel:



angeht, so sind verschiedene Beobachtungen gemacht worden, welche für dieselbe sprechen; viel weniger wahrscheinlich erscheint uns die Formel:



doch wollen wir nicht in Abrede stellen, dass die Verbindung bei einzelnen Reactionen, entsprechend dieser Gruppirung der Atome, zu reagiren vermag.

Beim Behandeln mit Reductionsmitteln geht das Pentabromid glatt in Tribromphlorogluein über, was entschieden dafür spricht, dass die Verbindung noch den sechsgliedrigen Ring enthält. Auffällig ist aber ihre Löslichkeit in Wasser und die stark saure Reaction, erstere lässt sich allerdings durch das Vorhandensein von Wasser erklären, in der Verbindung kann die Gruppe $C<^{OH}_{OH}$ angenommen werden und diese die Löslichkeit bedingen. Immerhin haben wir überlegt, ob nicht eine der beiden folgenden Formeln für das Pentabromid zu adoptiren sei.

$$CBr_2H-CO-CBr_2-C(OH)=CBr-COOH$$
$$CBr_2H-C(OH)=CBr-CO-CBr_2-COOH.$$

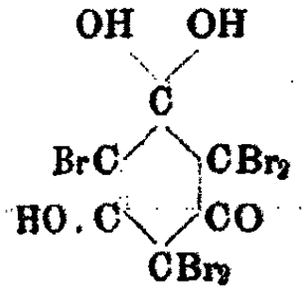
Die Bildung derartiger Verbindungen konnte durch Spaltung eines Pentabromketons unter Aufnahme von Wasser erfolgen; beim Uebergang in Tribromphlorogluein würde dann zunächst der entgegengesetzte Process eintreten, unter Austritt von Wasser sich der Ring schliessen und nun erst die Reduction erfolgen.

Die Darstellung eines Aethers gelang indessen nicht, ebensowenig die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit, die Verbindung war Wasser gegenüber doch zu unbeständig, trotz der niederen Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde, trat theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Tribromphlorogluein ein (bei Gegenwart von Säuren ist die Verbindung beständig).

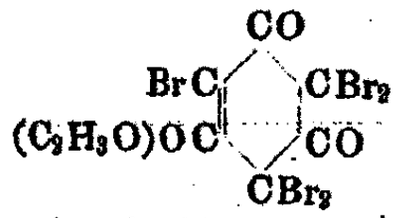
Im Allgemeinen sprechen aber die gemachten Beobachtungen gegen das Vorliegen einer Carboxylverbindung, nur in gezwungener Weise lassen sie sich mit dieser Auffassung vereinigen. So spaltet

die Pentabromverbindung beim Erhitzen deutlich Wasser ab, doch konnte, da weitere Zersetzungen sich nicht vermeiden liessen, eine genaue Wasserbestimmung nicht ausgeführt werden. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entstand unter Austritt von 2 Mol. Wasser eine Acetylverbindung, welche der Formel $C_6Br_5O_2OC_2H_3O$ entsprach, diese Acetylverbindung liess sich leicht reduciren, wobei eine Verbindung von der Formel $C_6Br_3O_2H_2OC_2H_3O$ sich bildete, welche durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Tribromphloroglucintriacetat, $C_6Br_3(OC_2H_3O)_3$, übergeführt werden konnte.

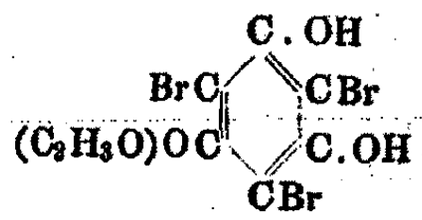
Alle diese Umsetzungen erklären sich leicht durch die oben gegebene Formel des Pentabromids:



Pentabromid



Acetylverbindung des Pentabromids



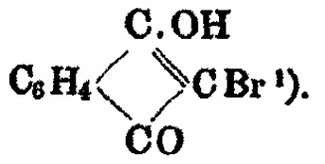
Tribromphloroglucinmonacetat

und es ist kaum anzunehmen, dass die erstere Verbindung den sechsgliederigen Ring nicht enthalten sollte, um so weniger, als schon die Einwirkung von Wasser genügt, um Ueberführung in Tribromphloroglucin herbeizuführen.

In dem Verhalten gegen Wasser liegt der Hauptunterschied zwischen dem Hexachlorketon des Phloroglucins und den beiden Bromketoderivaten; während im ersteren Falle unter Aufnahme von Wasser Spaltung erfolgt, tritt im letzteren Falle Abspaltung von unterbromiger Säure ein. Aehnliche Beobachtungen sind übrigens schon früher gemacht worden, wir erinnern nur an das ganz verschiedene Verhalten der beiden Ketoverbindungen:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CBr_2 \quad \text{und} \quad C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CCl_2;$$

aus der letzteren lässt sich eine Acetophenoncarbonsäure darstellen, aus der ersteren dagegen nicht; neben anderen Verbindungen entsteht

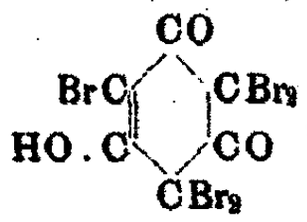


Uebrigens giebt es auch Ketochloride, welche leicht unter Abspaltung von unterchloriger Säure in gechlorte Phenole übergehen,

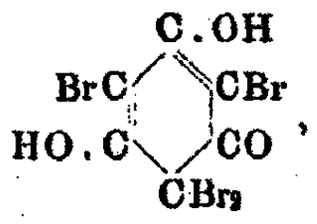
[1]) Diese Berichte XXI, 2388.

so z. B. die Ketochloride von Oxychinolinen, über welche hier zur Zeit gearbeitet wird.

Das Auftreten des Pentabromdiketons,



beim Bromiren von Phloroglucin lässt voraussehen, dass auch das Tetrabrommonoketon,



existenzfähig ist, wahrscheinlich tritt dasselbe als Zwischenproduct bei der Bildung des Pentabromids und ebenso bei der Zersetzung desselben auf; wir haben aber bis jetzt vergebens versucht, die Verbindung zu isoliren, doch sprechen verschiedene Beobachtungen für das Vorhandensein derselben.

Was nun endlich die Verbindung $C_5Br_7HO_2$ angeht, so steht dieselbe jedenfalls in nahem genetischen Zusammenhang mit dem Pentabromid (vergl. oben); sie wird sich aus diesem in derselben Weise bilden wie das Phlorobromin aus dem Hexabromketon. Daraus darf geschlossen werden, dass es sich auch hier wieder um ein Acetylacetonderivat handelt. Im äusseren Ansehen weicht die fragliche Verbindung allerdings von dem Phlorobromin ab, dafür stimmt sie aber im chemischen Verhalten soweit mit diesem überein, dass wir sie für analog constituirt halten dürfen. Wir geben ihr die folgende Formel:

$$CBr_3—CO—CBr_2—CO—CBr_2H,$$

wonach sie ein Heptabromacetylaceton sein würde.

Wir halten gerade diese Formel für die richtige, weil bei der Zersetzung der Verbindung mit Wasser in reichlicher Menge Pentabromaceton, $CBr_3—CO—CBr_2H$, entsteht, dessen Bildung ausgeschlossen erscheint, sobald dem Körper die Formel:

$$CBr_3—CO—CBrH—CO—CBr_3$$

zukommt.

Mit Ammoniak entsteht aus der Heptabromverbindung Tribromacetamid, CBr_3CONH_2, während sich gleichzeitig ein Geruch nach gebromten Aethanen bemerkbar macht; der Nachweis von Dibromacetamid, CBr_2HCONH_2, welches ebenfalls entstehen konnte, gelang nicht. Darnach könnte das Ammoniak eine Spaltung in CBr_3CONH_2 und $CBr_2H—CO—CBr_2H$ herbeigeführt haben, doch liess sich auch

das letztere nicht nachweisen. Grössere Mengen von Substanz konnten übrigens für diese Versuche nicht verwendet werden.

Die Bildung der Heptabromverbindung aus dem Pentabromketon erklärt sich leicht; unter Aufnahme von Brom und Wasser (BrOH) findet Spaltung statt:

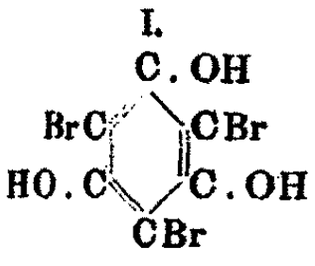
$$\begin{array}{l} C.OH=CBr-CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ CBr_3-CO-CBr_2 \end{array} + 2\,\begin{array}{l} OH \\ Br \end{array} = \begin{array}{l} C.OH=CBr_2 \\ \quad\quad\quad | \\ CBr_3-CO-CBr_3 \end{array} + CO_2 + H_2O;$$

die so entstehende Hydroxylverbindung wird dann in die Ketoverbindung übergehen, es erscheint wenigstens nicht wahrscheinlich, dass noch OH in der Verbindung enthalten ist, sie löst sich nicht in Alkali und giebt keine Acetylverbindung.

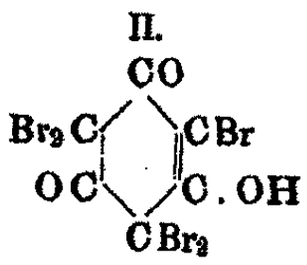
Die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin in schwach erwärmter Lösung verläuft nach diesen Untersuchungen demnach in der Weise, dass sich zunächst Tribromphloroglucin bildet, welches durch die zweite Menge Brom übergeführt wird in das Pentabromketon, das seinerseits durch den entstandenen Bromwasserstoff vor der Zersetzung geschützt ist; die dritte Portion Brom führt einerseits die Pentabromverbindung in das Hexabromketon über, andererseits wirkt sie oxydirend, wodurch Hepta- und Octobromacetylaceton (Phlorobromin) entstehen; zu der Bildung des letzteren kann auch das Hexabromphloroglucin beitragen.

Die folgenden Formeln zeigen diese Uebergänge:

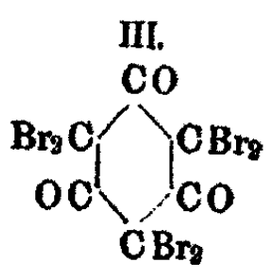
I.



II.



III.



IV. $CBr_3-CO-CBr_2-CO-CBr_2H$.

V. $CBr_3-CO-CBr_2-CO-CBr_3$.

Experimenteller Theil.

Phlorobromin (Octobromacetylaceton), $CBr_3-CO-CBr_2-CO-CBr_3$.

Die Darstellung des Phlorobromins gelingt sehr leicht nach der von Benedikt angegebenen Methode[1]) durch Einwirkung von Brom auf eine kalte, stark verdünnte wässrige Lösung von Phloroglucin

[1]) Monatsh. VI, 702.

(1 : 2000). Benedikt, welcher die entstehende Reaction durch die Gleichung:

$$C_6H_6O_3 + 5Br_2 = C_6Br_3OH + 2H_2O = BrH$$

ausdrückt, schreibt auf 1 Theil Phloroglucin 7 Theile Brom vor, während sich nur fünf berechnen; nach unserer oben dargelegten Ansicht verläuft dagegen die Reaction entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_6O_3 + 8Br_2 + H_2O = C_5Br_8O_2 + 8HBr + CO_2,$$

welche auf 1 Theil wasserhaltiges Phloroglucin 8 Theile Brom verlangt. Wir halten die Anwendung dieser Quantität auch für zweckmässig und ziehen es ferner vor, das Brom in Bromwasserstoff (nicht in Salzsäure) zu lösen. Ob man nicht auch mit etwas concentrirteren Lösungen (vielleicht 1 : 1000) arbeiten kann, was bei der Darstellung grösserer Mengen von Bedeutung wäre, lassen wir dahingestellt.

Als Nebenproduct erhält man das Phlorobromin bei der Darstellung des Hexabromtriketoderivats, von welchem es durch Schwefelkohlenstoff getrennt werden kann (vergl. Hexabromtriketon).

Zur Reinigung krystallisirt man das Phlorobromin aus heissem Benzol oder aus heissem Benzol-Benzin um; auch Chloroform, welches Benedikt empfiehlt, eignet sich ganz gut.

Das Phlorobromin bildet stark glänzende dicke Nadeln, welche bei 154—155° schmelzen und in höherer Temperatur unter Abgabe von Brom sich zersetzen (Benedikt giebt als Schmelzpunkt 152° an, als Zersetzungstemperatur 210°). In heissem Benzin ist es nur wenig löslich, viel leichter in Benzol, Chloroform und Eisessig, doch kann der letztere schon ebenso wie Alkohol zersetzend wirken. Auch in Aether ist das Phlorobromin leicht löslich, beim Stehen der ätherischen Lösung tritt aber häufig Gelbfärbung der Lösung ein und beim Verdunsten erhält man dann ölige Nebenproducte.

Die Analyse ergab [1]):

1. 0.2319 g lieferten 0.0712 g Kohlensäure und 0.0054 g Wasser.
2. 0.2237 g lieferten 0.0694 g Kohlensäure und 0.0027 g Wasser.
3. 0.1669 g lieferten 0.3450 g Bromsilber.
4. 0.1348 g lieferten 0.2748 g Bromsilber.

	1.	2.	3.	4.	
C	8.37	8.46	—	—	pCt.
H	0.26	0.13	—	—	»
Br	—	—	87.96	87.88	»

Daraus berechnet sich die Formel: $C_5Br_3O_2$, welche verlangt:

C 8.20, H 0.00, Br 87.43 pCt.

---

[1]) Die Verbrennungen sind im offenen Rohr, welches mit Kupferoxyd und Bleichromat gefüllt war, ausgeführt. Die Brombestimmungen nach Carius. Bei der Berechnung sind die abgerundeten Atomgewichte zu Grunde gelegt.

Benedikt hat dagegen gefunden:

C	8.82	8.62	—	—	—	pCt.
H	0.13	0.36	—	—	—	»
Br	88.99	88.70	88.60	89.00	89.40	»

Seine Analysen weichen also namentlich in Bezug auf das gefundene Brom ab; worauf dieses beruht, vermögen wir natürlich nicht zu sagen, da Benedikt die angewandten Methoden nicht angiebt. Dass bei sehr bromreichen Verbindungen etwas zu viel Kohlenstoff gefunden werden kann, haben wir selbst mehrfach beobachtet und die Brombestimmung nach Carius fällt sehr leicht zu hoch aus, wenn das Bromsilber nicht andauernd mit heissem Wasser behandelt wird; gerade bei dieser Untersuchung haben wir trotz grosser Vorsicht meistens etwas zu viel Brom gefunden, namentlich wenn reichlich salpetersaures Silber angewendet worden war.

Von kohlensaurem Natron und von Natronlauge wird das Phlorobromin nicht angegriffen; bei Gegenwart von Alkohol wirkt concentrirte Natronlauge ein, das Phlorobromin geht mit gelber Farbe in Lösung und Bromoformgeruch tritt auf, doch haben wir diese Reaction nicht weiter verfolgt, mit concentrirter Salpetersäure kann es gekocht werden, ohne dass Oxydation eintritt. Aus Jodkalium macht es in alkoholischer und essigsaurer Lösung Jod frei, ein Verhalten, welches auch die früher beschriebenen Acetylacetonderivate zeigen.

Wichtig für die Beurtheilung der Constitution des Phlorobromins ist sein Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Ammoniak, worauf in der Einleitung bereits hingewiesen ist, so dass an dieser Stelle nur die experimentellen Details zu geben sind.

Die Einwirkung von Alkohol haben wir nicht von Neuem untersucht, da die Richtigkeit der Angaben Benedikt's ausser Zweifel steht, höchstens hätten wir versuchen können, den jedenfalls entstehenden Tribromessigsäure-Aether zu isoliren. Die Einwirkung von Wasser erfolgt bei 130—140°; neben dem Pentabromaceton, welches leicht rein dargestellt werden kann, bildet sich Bromoform und Kohlensäure. Ammoniak wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und diese Reaction mussten wir wegen der merkwürdigen Resultate, welche Benedikt erhalten haben will, genauer verfolgen.

Einwirkung von Ammoniak. Ueberführung in Tribromacetamid und Tribromessigsäure. Man löst das Phlorobromin in Benzol und leitet unter Abkühlen trockenes Ammoniak ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Beim Verdunsten hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, welche in heissem Wasser aufgelöst wird; beim Erkalten scheiden sich farblose Blätter oder breite Nadeln ab, welche bei 123 bis 124° schmelzen. In Zusammensetzung und Eigenschaften entsprechen dieselben dem Tribromacetamid.

I. 0.3049 g lieferten 0.0902 g Kohlensäure und 0.0205 g Wasser.
II. 0.1980 g lieferten 0.3800 g Bromsilber.

Ber. für CBr_3CONH_2		Gefunden [1]
C	8.11	8.06 pCt.
H	0.68	0.75 »
Br	81.08	81.70 »

Die Reaction erfolgt so, dass 1 Mol. Phlorobromin 2 Mol. Tribromacetamid liefert; aus 5 g des ersteren erhielten wir 3.8 g rohes Amid, was 93 pCt. der berechneten Ausbeute entspricht.

$$CBr_3—CO—CBr_2—CO—CBr_3 + 2NH_3 = 2CBr_3CONH_2 + CBr_2H_2.$$

Aus den Angaben von Benedikt darf man schliessen, dass er ebenfalls Tribromacetamid in Händen gehabt hat, obgleich die Analysenergebnisse ganz andere sind; er schliesst aus denselben auf die Formel $C_5Br_6H_4N_2$, und giebt noch weiter an, dass die fragliche Verbindung leicht in eine bromhaltige Säure übergeführt werden könne.

Diese Säure kann natürlich nur Tribromessigsäure sein, welche sich in der That leicht aus dem Amid durch Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (3 Säure : 2 Wasser, 130—140°) erhalten lässt. Es scheidet sich hierbei ein Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Benzin gereinigt, bildet die Säure dünne farblose Blätter, welche bei 132 bis 133° schmolzen.

In Wasser ist sie sehr leicht löslich, ihr Silbersalz zersetzt sich leicht.

0.1561 g lieferten 0.2966 g Bromsilber.

Ber. für CBr_3COOH		Gefunden
Br	80.80	80.85 pCt.

Hiernach kann es wohl kaum zweifelhaft sein, dass Tribromessigsäure entstanden ist und dass die Spaltung des Phlorobromins in der angegebenen Weise verläuft.

Pentabromtrichloracetylaceton,
$CBr_2Cl—CO—CBrCl—CO—CBr_2Cl$.

Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Trichlorphloroglucin. Man löst letzteres in Eisessig und trägt in überschüssiges Bromwasser ein. Die sich ausscheidende Masse wird nach dem Waschen und Trocknen aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Farblose glasglänzende harte Nadeln, welche bei 93—95° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, die bei 98° klar wurde. In den ge-

[1]) Bezüglich des zu hoch gefundenen Bromgehalts vergleiche die beim Phlorobromin gemachten Bemerkungen.

wöhnlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich, die Lösungen, auch die in Petroleumäther und Benzin, verändern sich leicht und muss beim Umkrystallisiren daher Vorsicht angewendet werden; Aether ist ganz zu vermeiden, eine ätherische Lösung färbt sich rasch gelblich und beim Verdunsten hinterbleibt dann eine ölige Substanz.

I. 0.8798 g lieferten 0,1468 g CO_2 und 0,0037 g H_2O.

II. 0.1803 g lieferten 0,4189 g Halogensilber, welches mit Chlor behandelt 0.0671 g an Gewicht verlor.

Ber. für $C_5Br_5Cl_3O_2$		Gefunden I.	II.
C	10.03	10.54	—
H	—	0.11	—
Br	66.83	—	66.89
Cl	17.89	—	17.91

Vom Wasser wird es in höherer Temperatur zersetzt, ebenso beim Lösen im Alkohol; in beiden Fällen wird die Reaction in derselben Weise verlaufen wie bei den andern Acetylacetonderivaten, welche wir untersucht haben, d. h. es entsteht ein Acetonderivat neben Halogenessigsäure oder den Zersetzungsproducten derselben. Genauer verfolgt haben wir nur die Einwirkung von Ammoniak, welche zu Dibromchloracetamid führt.

Einwirkung von Ammoniak. Ueberführung in Dibromchloracetamid. Man löst das Pentabromtrichloracetylaceton in Benzol und leitet Ammoniak bis zur Sättigung ein; beim Verdunsten des Benzols hinterbleibt dann eine weisse krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden kann. Man erhält dicke farblose Nadeln, oder breite Blättchen, welche bei 127—128° schmelzen.

0.2191 g lieferten 0.4520 g Halogensilber, welche mit Chlor behandelt 0.0770 g an Gewicht verloren

Ber. für $C_2Br_2ClONH_2$		Gefunden
Br	63.62	63.16 pCt.
Cl	14.11	14.32 »

Das Dibromchloracetamid ist schon früher dargestellt worden und stimmen die vorliegenden Angaben ausreichend mit unseren Beobachtungen überein. Neumeister [1]), welcher die Verbindung aus Dibromchloressigäther darstellte, giebt zwar an, sie sei in Wasser unlöslich, doch liegt wohl nur ein Druckfehler vor; den Schmelzpunkt fand Neumeister bei ..5°, während Levy und Jedlicka [2]) 127° angeben. Letztere erhielten das Dibromchloracetamid aus dem Spaltungsproduct der Chloranilsäure mittelst Brom durch

[1]) Diese Berichte XV, 604.

[2]) Diese Berichte XX, 2320.

Einwirkung von Ammoniak. Das aus Trichlorphloroglucin mit Brom erhaltene Product: $C_5Br_5Cl_3O_2$ gleicht also im Verhalten gegen Ammoniak dem Phlorobromin $C_5Br_3O_2$, sowie den Verbindungen $C_5Cl_6Br_2O_2$ und $C_5Cl_3O_2$, welche wir beschrieben haben, und dürfte die Zusammengehörigkeit derselben wohl sicher feststehen.

Pentabromtrichloracetylaceton aus Tribromphloroglucin und Chlor.

In der Hoffnung, noch ein weiteres Derivat des Acetylacetons, nämlich die Verbindung $C_5Cl_5Br_2O_2$ darstellen zu können, haben wir auf Tribromphloroglucin Chlor einwirken lassen. Das Tribromderivat wurde in Eisessig gelöst und diese Lösung dann in Wasser suspendirtem überschüssigem Chlorhydrat hinzugefügt. Die Einwirkung findet sofort statt, beim Umkrystallisiren des abgeschiedenen Productes erhielten wir aber einen Körper, welcher genau das Ansehen des oben beschriebenen Pentabromtrichlorderivates hatte und welcher auch beim Schmelzen dieselben Erscheinungen zeigte; bei 93—95° trat Schmelzen ein, bei 98° wurde die Flüssigkeit klar. Thatsächlich lag auch jener Körper vor, wie sich sofort aus einer Halogenbestimmung ergab.

0.2181 g lieferten 0.5012 g Halogensilber, welche im Chlorstrom 0.0803 g an Gewicht verloren.

Ber. für $C_5Br_5Cl_3O_2$		Gefunden
Br	66.83	66.2 pCt.
Cl	17.89	18.4 »

Aus dem Tribromphloroglucin ist also durch Einwirkung von Chlor eine bromreichere Verbindung entstanden, was nicht möglich ist, wenn nicht gleichzeitig eine bromärmere sich bildet. In den Mutterlaugen war nun neben öligen Producten, welche in reichlicher Menge entstanden waren, noch eine krystallisirbare Verbindung enthalten, deren Schmelzpunkt bei 52° lag. Wir glaubten in derselben ein nicht ganz reines Hexachlordibromacetylaceton $C_5Cl_6Br_2O_2$ in Händen zu haben, wofür auch die Analyse annähernd stimmte:

0.1670 g lieferten 0.4415 g Halogensilber, welche mit Chlor behandelt 0.0836 g an Gewicht verloren:

Ber. für $C_5Cl_6Br_2O_2$		Gefunden
Br	34.41	36.13 pCt.
Cl	45.80	44.38 »

Um es mit der genannten Verbindung zu identificiren, liessen wir Ammoniak auf das Product einwirken, wodurch eine Verbindung erhalten wurde, welche im Schmelzpunkt und Eigenschaften durchaus mit dem erwarteten Dichlorbromacetamid übereinstimmte. Der Sicherheit wegen wurde analysirt und dabei Zahlen erhalten, welche

zeigten, dass kein Dichlorbromacetamid entstanden war, der bei 52° schmelzende Körper also kein Hexachlordibromacetylaceton sein konnte.

I. 0.1597 g lieferten 0.3863 g Halogensilber, welche mit Chlor behandelt 0.0225 g an Gewicht verloren;

II. 0.1411 g lieferten 0.3410 g Halogensilber, welche bei gleicher Behandlung 0.0201 g verloren:

	I.	II.
Br	25.32	25.60 pCt.
Cl	45.12	44.91 »

Chlor und Brom stehen hier im Verhältniss von 4 : 1; liegt also ein Acetamidderivat vor — und dafür sprechen die Eigenschaften der Substanz —, so kann dieselbe nur ein Gemisch sein, vielleicht von Dibromchlor- mit Trichloracetamid; woraus weiter folgt, dass auch die bei 52° schmelzende Verbindung nicht einheitlich gewesen ist.

Die öligen, nicht zur Krystallisation zu bringenden Antheile des Productes aus Tribromphloroglucin gaben mit Ammoniak ebenfalls einen Körper, welcher in seinen Eigenschaften mit den Halogenacetamiden übereinstimmte; bei den Analysen wurden Zahlen erhalten, aus welchen das Verhältniss von 3 Cl : 1 Br folgt.

Aus den so gewonnenen Resultaten erkennt man mit Sicherheit, dass neben der Verbindung $C_5Br_5Cl_3O_2$ chlorreichere Derivate, wahrscheinlich sogar $C_5Cl_8O_2$ entstehen und damit wird die Reaction verständlich. (Vergl. die Einleitung.)

Heptabromacetylaceton,
$CBr_3—CO—CBr_2—CO—CBr_2H$.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, haben wir diese Verbindung neben Phlorobromin und Hexabromtriketo-*R*-hexylen beim Bromiren von Phloroglucin nach Benedikt erhalten; sie lässt sich ferner durch Einwirkung von Brom aus dem Pentabromdiketoderivat darstellen, doch entsteht hier gleichzeitig Phlorobromin. Diese letztere Bildungsweise hat uns wesentlich dazu geführt, die Heptaverbindung als ein Acetylacetonderivat anzusehen, doch kann diese Auffassung nicht als streng bewiesen angesehen werden, wenn auch vorläufig keine Beobachtung vorliegt, welche gegen dieselbe sprechen könnte.

Die Reindarstellung der Heptabromverbindung ist etwas mühsam, sie sammelt sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Hexabromtriketons an, in welchen ausserdem noch kleine Mengen dieser Verbindung sowie Phlorobromin und etwas Pentabromaceton sich finden. Durch langsames Verdunsten derselben sucht man grössere Krystalle der Heptabromverbindung zu erhalten, welche dann ausgelesen und durch Waschen mit etwas kaltem Aether von

dem anhängenden Phlorobromin befreit werden. Vom gleichzeitig in grösseren Krystallen sich ausscheidenden Hexabromtriketon kann man das Heptabromid leicht unterscheiden, event. prüft man mit Zinnchlorür. Scheidet sich noch viel Plorobromin mit ab, so zieht man das Ausgeschiedene mit Schwefelkohlenstoff aus, worin letzteres schwer löslich ist, setzt Benzin zu und lässt wieder verdunsten. Schliesslich werden die gesammelten Krystalle durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Benzin gereinigt.

Enthalten die Mutterlaugen viel ölige Substanzen, so lässt man so viel als möglich verdunsten, rührt den Rückstand mit Eisessig an, presst aus und wiederholt dieses Verfahren ein oder zweimal, dann wird in Schwefelkohlenstoff gelöst, Benzin zugesetzt und wie oben verfahren.

Der Heptabromacetylaceton krystallisirt aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Benzin in grossen glasglänzenden farblosen monoklinen Prismen, aus heissem Benzin in feinen weissen perlmutterglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 93—94°, in höherer Temperatur spaltet es wie das Phlorobromin Brom ab. In Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es leicht löslich, in Benzin weniger löslich, ebenso in kaltem Eisessig. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Verbindung bisweilen ölförmig, weshalb Aether zum Umkrystallisiren nicht verwendet werden darf.

I. 0.2853 g lieferten 0.0968 g Kohlensäure und 0.0069 g Wasser.
II. 0.3198 g lieferten 0.1070 g Kohlensäure und 0.0057 g Wasser.
III. 0.1264 g lieferten 0.2548 g Bromsilber.
IV. 0.1257 g lieferten 0.2530 g Bromsilber.

Ber. für $C_5Br_7HO_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	9.19	9.25	9.13	—	—	pCt.
H	0.15	0.27	0.20	—	—	»
Br	85.76	—	—	85.78	85.65	»

Im Verhalten gleicht das Heptabromid sehr dem Phlorobromin, in wässerigem Alkali ist es unlöslich, bei Gegenwart von Alkohol wird es mit gelber Farbe gelöst, zugleich macht sich ein Geruch nach Bromoform bemerkbar. Aus Jodkalium macht es in essigsaurer Lösung Jod frei, auf Phenylhydrazin wirkt es zersetzend ein, indem Stickstoff frei wird. Beim Erhitzen mit Wasser, sowie durch Einwirkung von Ammoniak tritt Spaltung ein; im ersteren Fall bildet sich Pentabromaceton $CBr_3 - CO - CBr_2H$, im letzteren Tribromacetamid CBr_3CONH_2.

Auch beim Kochen mit verdünnter Essigsäure oder mit Alkohol tritt Zersetzung ein, welche wahrscheinlich in ähnlicher Weise verläuft wie die durch Wasser bewirkte.

Einwirkung von Wasser. Man muss längere Zeit (8—10 Stunden) auf 150—160° erhitzen, um vollständige Zersetzung zu erzielen, die Röhren enthalten dann zwei Flüssigkeitsschichten und freie Kohlensäure. Aus der unteren öligen Schicht setzen sich Krystalle ab und zuletzt erstarrt dieselbe zu einem Krystallbrei, welcher von einem nach Bromoform riechenden Oele durchtränkt ist. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether-Benzin wurden grosse wasserhelle Prismen erhalten, welche bei 76—77° schmolzen und in allen Eigenschaften mit dem Pentabromaceton übereinstimmten.

Die wässerige Schicht enthält in geringer Menge eine Verbindung, welche durch Aether entzogen werden kann, beim Verdunsten desselben hinterbleiben weisse blätterige Krystalle, welche bei 62—63° zu einer milchigen Flüssigkeit schmelzen, die erst bei 100° unter Aufschäumen klar wurde. In Alkohol waren die Krystalle leicht löslich, auf Zusatz von Wasser trat Trübung ein, eine Abscheidung von Krystallen fand nicht statt, erst beim Verdunsten wurde die Substanz wieder erhalten.

Vielleicht ist diese Verbindung ein Hydrat des symmetrischen Tetrabromacetons, welches sich ganz gut aus der Heptabromverbindung bilden kann. Bei der Einwirkung von Wasser würden dann zwei Reactionen neben einander verlaufen, entsprechend den Gleichungen:

$$CBr_3 - CO - CBr_2 - CO - CBr_2H + H_2O = CBr_3 - CO - CBr_2H + CO_2 + CBr_2H_2$$

$$CBr_3 - CO - CBr_2 - CO - CBr_2H + H_2O = CBr_2H - CO - CBr_2H + CO_2 + CBr_3H.$$

Mit dem von Mulder[1]) dargestellten Tetrabromaceton dürfte unsere Substanz aber wohl nicht identisch sein; Mulder giebt den Schmelzpunkt des Hydrats zu 42—43° an, er hat die Verbindung durch directes Bromiren von Aceton erhalten, sie stellt also wohl das unsymmetrische Tetrabromid vor.

Einwirkung von Ammoniak. Dieselbe verläuft in Benzollösung sehr leicht, es tritt intensiv der Geruch nach Bromoform auf und man erhält Bromammonium und eine Verbindung, welche im Aussehen und im Verhalten genau mit dem Tibromacetamid CBr_3CONH_2 übereinstimmt, der Schmelzpunkt lag bei 124°. Die Analyse ergab:

0.1339 g lieferten 0.2544 g Bromsilber.

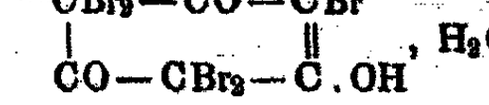
Ber. für CBr_3CONH_2		Gefunden
Br	81.08	80.85 pCt.

Dibromacetamid haben wir nicht auffinden können, ebensowenig ein gebromtes Aceton.

---

[1]) Jahresb. 1864, 330.

Pentabromdiketooxy-*R*-hexenhydrat



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 10 Theile Phloroglucin in 1000 Theilen Wasser bei 40° auf und setzt zu der warmen Flüssigkeit 48 Theile Brom in zwei Portionen unter gutem Schütteln hinzu. Die erste Portion bewirkt Abscheidung von Tribromphloroglucin, welches, wenn alles Brom zugesetzt ist, zum grössten Theil wieder in Lösung geht, indem das Pentabromid sich bildet. Man lässt erkalten, filtrirt und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt das Pentabromketon, mit mehr oder weniger Tribromphloroglucin verunreinigt.

Ein besseres Resultat erhält man, wenn auf 10 Theile Phloroglucin 50 Theile Brom angewendet und in der gleichen Menge Bromwasserstoff gelöst auf einmal zu der warmen Lösung hinzugefügt werden. Man schüttelt dann so lange, bis alles Brom verschwunden ist, lässt erkalten, filtrirt und zieht mit Aether aus. Die Bromwasserstoffsäure beugt der Zersetzung des entstandenen Ketons beim Stehen der wässrigen Lösung vor, dasselbe wird in Folge dessen reiner, auch bleibt auf diese Weise weniger Tribromphloroglucin unverändert.

Das Rohproduct wird, wenn es ölige Beimengungen zeigt, stark ausgepresst, in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit Benzin versetzt. Das noch vorhandene Tribromphloroglucin krystallisirt zuerst in kleinen Nadeln aus, man wartet aber mit dem Abgiessen der Lauge so lange, bis sich grössere Krystalle von Pentabromid abscheiden, dann wird abgegossen und weiter abdunsten gelassen, durch wiederholtes Lösen in Aether-Benzin und Verdunstenlassen werden die Krystalle rein erhalten. Die Gemische von Pentabromketon und Tribromphloroglucin zieht man mit etwas Wasser aus, schüttelt das gelöste Keton mit Aether aus und reinigt wie oben.

An Stelle von Aether-Benzin kann man auch Chloroform anwenden, muss aber Erwärmen vermeiden, da sich das Pentabromketon leicht zersetzt.

Die Verbindung bildet bernsteingelbe grosse klare Krystalle von monoklinem Habitus, welche bei 119—120° unter Zersetzung schmelzen, das Pulver ist fast weiss, wird aber am Licht gelblich. Im Wasser ist sie leicht löslich, ebenso in Aether, nicht ganz so leicht in Chloroform und Eisessig; Benzol und namentlich Schwefelkohlenstoff lösen schwieriger, Benzin fast gar nicht.

I. 0.3028 g lieferten 0.1512 g Kohlensäure und 0.0171 g Wasser.
II. 0.2818 g lieferten 0.1394 g Kohlensäure und 0.0164 g Wasser.
III. 0.1335 g lieferten 0.2339 g Bromsilber.
IV. 0.1409 g lieferten 0.2463 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_6Br_5O_3H, H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	13.36	13.62	13.49	—	—	pCt.
H	0.56	0.63	0.64	—	—	»
Br	74.21	—	—	74.55	74.39	»

Eine directe Wasserbestimmung ist nicht gelungen, selbst in luftverdünntem Raum bei 60—70° nicht, bei längerem Erhitzen tritt auch hier Zersetzung ein, ehe alles Wasser entwichen ist. Erhitzt man im Wasserstoffstrom auf 100°, so kann man das Fortgehen von Wasser deutlich beobachten, aber gleichzeitig findet Zersetzung statt, welche gegen 105° bedeutend stärker wird.

Das Pentabromdiketoderivat verhält sich wie eine starke Säure, es löst sich — aber unter Zersetzung — in Sodalösung unter starkem Aufbrausen, während sich das Tribromphloroglucin auflöst, ohne dass Kohlensäure frei wird; man kann daher sehr leicht erkennen ob letzterem etwas Ketoderivat beigemischt ist.

Die Pentabromverbindung ist wenig beständig, die wässrige Lösung scheidet nach kurzer Zeit Tribromphloroglucin ab, erhitzt man die Lösung, so tritt energische Zersetzung ein, die Flüssigkeit färbt sich braunroth, es entweicht Kohlensäure, gebromte Acetone machen sich durch den Geruch bemerkbar und beim Erkalten scheidet sich Tribromphloroglucin aus. Bei Gegenwart von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ist die Verbindung viel beständiger, auf Zusatz dieser Säuren scheidet sie sich aus der wässrigen Lösung in feinen Nadeln ab. Auch Alkohol führt Zersetzung herbei, ebenso essigsaures Natron, das Hauptproduct der Zersetzung ist wieder Tribromphloroglucin, dessen Bildung bei all' diesen Reactionen durch Einwirkung der Elemente von Wasser erfolgt.

Zinnchlorür und Zinnbromür, sowie schwefligsaures Salz führen eine glatte Reduction zu Tribromphloroglucin herbei, welches wir, um jeden Irrthum auszuschliessen, in das Triacetat übergeführt haben.

Gegen Jodkalium verhält sich das Pentabromdiketon wie die Ketochloride, es macht sofort Jod frei.

Von überschüssigem Bromwasser wird es in das Heptabromacetylaceton übergeführt, gleichzeitig entsteht etwas Phlorobromin; auch Chlor wirkt ein, doch konnten wir eine gemischte Halogenverbindung nicht erhalten. Jedenfalls wird zunächst das Brom verdrängt und verwandelt nun einen Theil des unzersetzten Pentabromids in die Heptabromverbindung. Was wir erhielten, glich im Aussehen und im Schmelzpunkt durchaus dieser letzteren, doch ergab die Analyse noch einen Gehalt von 2 pCt. Chlor. Die chlorhaltigen Verbindungen, welche gleichzeitig entstehen, werden nicht beständig sein und durch das Wasser zersetzt werden.

Ammoniak wirkt ebenfalls ein, aber das Reactionsproduct hat schlechte Eigenschaften und wurde vorläufig auf die Untersuchung desselben Verzicht geleistet.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht unter Abspaltung von Wasser eine Acetylverbindung, woraus auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe geschlossen werden darf. Diese Reaction sowie der Umstand, dass das Pentabromid bei Anwendung von mehr Brom sich nicht bildet, sondern dafür das indifferente Hexabromtriketon entsteht, sind die Hauptstützen für die oben gegebene Formel (vergl. die Einleitung).

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Uebergiesst man das Pentabromoxydiketon mit Essigsäureanhydrid, so tritt nach einiger Zeit schwache Erwärmung ein, die gelben Krystalle des Ketoderivates zerfallen zu einem weissen Pulver, welches, wenn die Zersetzung beendigt ist, abfiltrirt und aus heissem Benzol-Benzin umkrystallisirt wird. Man erhält kleine feine Nädelchen, welche bei 142° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 80° getrocknet.

I. 0.1996 g lieferten 0.1261 g Kohlensäure und 0.0187 g Wasser.
II. 0.2826 g lieferten 0.1765 g Kohlensäure und 0.0164 g Wasser.
III. 0.1975 g lieferten 0.3304 g Bromsilber.

	I.	II.	III.	
C	17.23	17.03	—	pCt.
H	0.76	0.64	—	»
Br	—	—	71.19	»

Daraus berechnet sich die Formel: $C_8Br_5H_3O_4$, d. h. es ist das Acetylderivat des Pentabromdiketooxy-*R*-hexens entstanden:

$$\begin{array}{l} CBr_2-CO-CBr \\ | \qquad\quad \| \\ CO-CBr_2-C.OC_2H_3O, \end{array}$$

das Essigsäureanhydrid hat also wasserentziehend und acetylirend gewirkt.

In kohlensaurem Natron löst sich die Acetylverbindung langsam auf, während gleichzeitig ein schwacher Geruch nach Bromoform auftritt. Am Licht färbt sie sich gelblich, von Zinnbromür wird sie zu Acetyl-Tribromphloroglucin reducirt.

Reduction der Acetylverbindung. Dieselbe führt zum Monoacetyl-Tribromphloroglucin, woraus geschlossen werden darf, dass auch dann, wenn die Pentabromverbindung eine offene Kette enthält, in der Acetylverbindung derselben der sechsgliedrige Ring enthalten ist. Wie aber schon oben ausgeführt worden ist, liegt keine Beobachtung vor, welche jene Annahme einer offenen Kette fordert.

Die Reduction erfolgt leicht, man löst in Essigsäure auf und setzt Zinnbromür zu, wodurch die Flüssigkeit anfangs braun wird, sich aber bald wieder aufhellt. Wasser scheidet weisse, in kohlen-

saurem Natron lösliche Nädelchen ab, welche am besten aus Benzol-Benzin umkrystallisirt werden. Man erhält schöne farblose Nadeln, welche bei 169° schmelzen.

I. 0.2889 g lieferten 0.2509 g Kohlensäure und 0.0336 g Wasser.
II. 0.1439 g lieferten 0.2010 g Bromsilber.

Ber. für $C_6Br_3(OH)_2OC_2H_3O$		Gefunden I.	II.	
C	23.70	23.68	—	pCt.
H	1.23	1.29	—	»
Br	59.26	—	59.44	»

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Verbindung in Tribromphloroglucintriacetat $C_6Br_3(OC_2H_3O)_3$ über, welches bei 183—184° schmolz.

Hexabromtriketo-*R*-hexylen

$$\begin{array}{l} CO-CBr_2-CO \\ | \qquad\quad | \\ CBr_2-CO-CBr_2 \end{array}$$

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt merkwürdigerweise nur in wässriger Lösung; bei Anwendung von Chloroform oder Eisessig erhielten wir auch bei einem grossen Ueberschuss von Brom nur Tribromphloroglucin. Dieses selbst mit Brom erhitzt, giebt eine schwarze amorphe Masse, aber kein Ketobromid.

Zur Darstellung der Hexabromverbindung haben wir das Phloroglucin in 100 Theilen Wasser bei 40° gelöst und auf 10 Theile desselben 70 Theile Brom in drei Portionen zugesetzt. Nach dem Zusatz der zweiten Menge Brom muss gut geschüttelt werden und darf die dritte Menge erst zugefügt werden, wenn kein freies Brom mehr vorhanden ist. Natürlich kann man auch hier ebenso verfahren wie bei der Darstellung der Pentabromverbindung, welche als Zwischenproduct entsteht, also $^2/_3$ des Broms in Bromwasserstoff gelöst auf einmal hinzufügen und nach dem Verschwinden des freien Broms das letzte Drittel.

Nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_3 + 6\,Br_2 = C_6Br_2O_3 + 6\,BrH$$

berechnen sich auf 10 Theile wasserhaltigen Phloroglucins 60 Theile Brom; in Folge des angewandten Ueberschusses geht die Reaction daher weiter, es wird etwas Kohlensäure frei und Phlorobromin entsteht, ausserdem findet Bildung des Heptabromids, $C_5Br_7HO_2$, statt. Die Entstehung dieser Verbindungen scheint sich aber nicht vermeiden zu lassen und haben wir deshalb, um sicher zu gehen, von vornherein einen Ueberschuss von Brom angewendet.

Die Reinigung des Hexabromtriketons gelingt am besten in der folgenden Weise. Man zieht das abfiltrirte und sorgfältig über

Schwefelsäure getrocknete Reactionsproduct wiederholt in der Kälte mit gereinigtem Schwefelkohlenstoff aus, wobei ein Theil des entstandenen Phlorobromins zurückbleibt, die Lösung wird mit etwas Benzin versetzt und ruhig stehen gelassen. Es beginnt dann bald die Abscheidung der kleineren Nadeln des Phlorobromins, denen sich später grössere Krystalle des Hexabromketons beimengen, sind diese letzteren genügend gross geworden, so giesst man ab und trennt sie durch Auslesen von dem Phlorobromin, welches dann nochmals mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird. Den Mutterlaugen wird wieder etwas Benzin zugesetzt, wodurch von Neuem Krystallisation beginnt, welche ebenso behandelt wird. Zuletzt scheidet sich auch Heptabromacetylaceton $C_5Br_7HO_2$ aus, welches aber leicht von dem Hexabromtriketon unterschieden werden kann (vergl. die Darstellung der Heptabromverbindung); das auf die angegebene Weise erhaltene rohe Triketon wird mit etwas Aether abgewaschen und wiederholt aus Schwefelkohlenstoff und Benzin umkrystallisirt, wobei man die Lösungen vor Licht schützen muss.

Das Hexabromtriketo-*R*-hexylen krystallisirt in grossen dicken gut ausgebildeten Tafeln von monoklinem Habitus; es ist farblos, wird aber in der Regel mit einem Stich in's Gelbliche erhalten, auch werden die anfangs glänzenden Krystalle an der Oberfläche matt und verwittern scheinbar[1]). In Aether, sowie in heissem Benzol, Chloroform, heisser Essigsäure ist es leicht löslich, beim Abdunsten oder beim Erkalten der Lösung krystallisirt es unverändert wieder aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 146—147°, in höherer Temperatur, bei etwa 170—180° zersetzt es sich unter Bräunung und Aufschäumen.

I. 0.2646 g lieferten 0.1309 g Kohlensäure und 0.0019 g Wasser.
II. 0.1338 g lieferten 0.2536 g Bromsilber.
III. 0.1501 g lieferten 0.2836 g Bromsilber.

	Ber. für $C_6Br_6O_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	12.00	12.12	—	—	pCt.
H	0.00	0.07	—	—	»
Br	80.00	—	80.65	80.40	»

Gegen Licht ist das Hexabromtriketon sehr empfindlich; wird es in fein zerriebenem Zustande dem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt rasch röthliche Färbung ein und unter Freiwerden von Brom, welches mit Jodkaliumstärke nachgewiesen wurde, entsteht Phlorobromin. Die rothe, nicht näher untersuchte Substanz ist in kohlensaurem Natron löslich und das Phlorobromin daher leicht zu reinigen. Die gleiche Zersetzung tritt ein, wenn es in essigsaurer Lösung

[1]) Ein Verwittern der Krystalle hat auch Benedikt bei seinem Hexabromphloroglucin beobachtet und unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass er dieselbe Verbindung in Händen gehabt hat.

im geschlossenen Rohr der Sonne ausgesetzt wird; die Lösung nimmt bald eine rothbraune Farbe an, und öffnet man das Rohr, so ist deutlich freies Brom zu erkennen; Wasser fällt aus der Lösung einen weissen Körper aus, die gefärbten Substanzen bleiben in Lösung und lassen sich mit Aether aus dieser ausziehen. Der gefällte weisse Körper gab sich sehr leicht als fast ganz reines Phlorobromin $C_5Br_8O_2$ zu erkennen. Die Bildung desselben ist nur durch eine tiefer greifende Zersetzung zu erklären, bei welcher Brom frei wird, welches seinerseits dann oxydirend auf unverändertes Triketon einwirkt.

In Berührung mit kaltem Wasser scheint das Hexabromtriketon keine Veränderung zu erleiden, beim Erhitzen mit Wasser macht sich allmählich eine Einwirkung bemerkbar; kleine Mengen von Kohlensäure werden frei, auch tritt der Geruch nach gebromten Acetonen auf, das Wasser färbt sich röthlich und reagirt sauer, beim Erkalten scheidet sich etwas Tribromphloroglucin neben einem niedriger schmelzenden Körper aus. Beim Kochen mit Alkohol tritt ebenfalls Zersetzung ein, welche ähnlich wie die mit Wasser stattfindende complicirt zu verlaufen scheint. Das Auftreten von Kohlensäure deutet darauf hin, dass zunächst wohl ein Acetylaceton entsteht, nämlich $CHBr_2—CO—CBr_2—CO—CBr_2H$, welches aber weiter zersetzt wird, so dass die Reaction correspondirend der Zersetzung des Hexachlortriketons $C_6Cl_6O_3$ verliefe. Die Bildung von Tribromphloroglucin erklären wir, wie schon bemerkt wurde, durch Abspaltung von unterbromiger Säure.

Aus Jodkalium macht das Hexabromtriketon in alkoholischer und essigsaurer Lösung Jod frei. Von Zinnchlorür oder Zinnbromür wird es glatt zu Tribromphloroglucin reducirt; beim Kochen mit Zinn und Salzsäure geht es in Phloroglucin über.

Ammoniak greift es energisch an, die entstehenden Körper sind amorph und zeigen nicht die geringste Aehnlichkeit mit gebromten Acetamiden oder Malonylamiden, so dass von einer Spaltung entsprechend der beim Hexachlortriketon beobachteten nicht die Rede sein kann.

Kohlensaures Natron äussert keine Einwirkung auf das Hexabromid, kalte Natronlage wirkt dagegen ein, was sich an dem auftretenden Bromoformgeruch zu erkennen giebt.

Einwirkung von Chlor auf Tribromphloroglucin bei Ausschluss von Wasser.

Die geschilderten Eigenschaften des Penta- und des Hexabromderivats aus Phloroglucin machten es wünschenswerth, auch eine gemischte Verbindung, z. B. $C_6Br_3Cl_3O_3$ kennen zu lernen. Da eine

solche Verbindung sich jedenfalls leichter zersetzt wie das correspondirende Bromid, so war das Vorhandensein von Wasser bei der Darstellung derselben auszuschliessen. Wir stellten uns deshalb durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phloroglucin in Eisessiglösung reines Tribromphloroglucin dar, befreiten dasselbe durch Trocknen im Vacuum bei 100° vom Krystallwasser und liessen nun bei Gegenwart von Chloroform Chlor einwirken. Sofort machte sich das Auftreten von freiem Brom bemerkbar und die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit enthielt schliesslich reines Hexachlortriketon $C_6Cl_6O_3$; alles Brom war verdrängt worden. Durch Destilliren im luftverdünnten Raum wurde die Verbindung rein erhalten und durch eine Halogenbestimmung nachgewiesen, dass kein Brom mehr vorhanden war.

Auf umgekehrtem Wege, durch Einwirkung von Brom auf Trichlorphloroglucin[1]) kommt man ebenso wenig zum Ziel und so scheint vorläufig eine Verbindung $C_6Br_3Cl_3O_3$ nicht zugänglich zu sein.

Was das Tribromphloroglucin angeht, so haben wir den Angaben von Benedikt und von Herzig nur wenig hinzuzufügen. Der Schmelzpunkt liegt bei langsamem Erhitzen, wobei die Verbindung wasserfrei wird, bei 152—153°, bei raschem Erhitzen findet man ihn niedriger. Merkwürdig ist, dass das Tribromphloroglucin beim Lösen in kohlensaurem Natron keine Kohlensäure freimacht; ohne dass Gasentwicklung bemerkbar wird, geht es mit gelber Farbe in Lösung, fällt aber auf Zusatz von Säuren wieder aus; bei längerem Stehen an der Luft färben sich die Lösungen dunkler.

Die Acetylverbindung, $C_6Br_3(OC_2H_3O)_3$, welche wir zur sicheren Identificirung des Tribromphloroglucins mehrmals dargestellt haben, krystallisirt aus Benzol in zwei Formen; beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung scheiden sich harte fächerartig angeordnete Blätter ab, beim Abdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur feine glasglänzende Nadeln, welche, wenn bereits blätterförmige Krystalle vorhanden sind, langsam in diese übergehen; beim Liegen an der Luft verlieren die Nadeln ihren Glanz. Der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 183—184°.

0.1576 g lieferten 0.1810 g Bromsilber.

Ber. für $C_6Br_3(OC_2H_3O)_3$		Gefunden
Br	49.08	48.87 pCt.

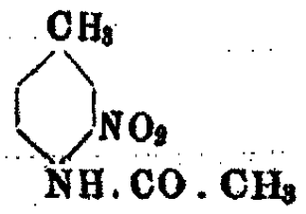
[1]) Wir wollen hier einen Fehler corrigiren bezüglich des Schmelzpunktes des Trichlorphloroglucins, wir haben (diese Berichte XXII, 1476) angegeben, dass das wasserhaltige Product bei 134°, das wasserfreie dagegen bei 108—109° schmelzen. Diese Angabe ist falsch, das wasserfreie Trichlorphloroglucin schmilzt bei 134° und das wasserhaltige verliert vor dem Schmelzen das Krywasser. Wir hatten damals das durch Trocknen vom Wasser befreite Trichlorphloroglucin aus Toluol umkrystallisirt und die so erhaltene Verbindung schmolz bei 108—109°, sie enthält aber Toluol, was wir nicht beachtet hatten.

265. Ludwig Gattermann: Zur Isomerie Stickstoff haltender organischer Substanzen.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Im Folgenden erlaube ich mir auf eine Reihe feinerer Isomerien hinzuweisen, deren Studium vielleicht nach mancher Richtung von Interesse sein dürfte.

Bereits vor 5 Jahren habe ich bei Gelegenheit der Ausarbeitung meiner Inaugural-Dissertation die Beobachtung gemacht, dass das Nitrirungsproduct des *p*-Acettoluids, welchem die folgende Constitution zukommt:



in zwei Modificationen erhalten werden kann. Krystallisirt man dasselbe nämlich aus Wasser um, so scheidet es sich in Form von intensiv gelben Nadeln aus. Löst man den Körper jedoch in kaltem Alkohol auf und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam eindunsten, so erhält man derbe Tafeln von mehreren Centimeter Länge, welche vollkommen farblos sind. Dass dieser Unterschied nicht etwa auf einem Gehalt an Krystallwasser resp. Krystallalkohol beruht, folgt daraus, dass die beiden Modificationen sich in einander überführen lassen. Erhitzt man nämlich die gelbe Modification zum Schmelzen, lässt sie unterhalb ihrer Schmelztemperatur sich langsam abkühlen, ohne dass sie erstarrt, und wirft man dann ein winziges Kryställchen der farblosen Modification hinein, so erstarrt die gesammte Masse zu der farblosen Verbindung. Schmilzt man die gleiche Probe nochmals und wirft man dicht unterhalb des Schmelzpunktes einen Krystall der gelben Modification in den Schmelzfluss, so erstarrt derselbe in Form der letzteren Modification. Trotz dieser äusseren Verschiedenheit zeigen beide Substanzen den gleichen Schmelzpunkt. Anfänglich überraschte mich diese Thatsache, späterhin erklärte sich dieselbe jedoch in der einfachsten Weise durch die folgende Beobachtung: Erhitzt man die farblose Substanz allmählich im Schmelzpunktröhrchen, so färbt sich dieselbe einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes plötzlich intensiv gelb. Bei dieser Temperatur geht demnach die unbeständigere farblose Verbindung in die beständigere gelbe über und die Gleichheit der Schmelzpunkte erklärt sich daraus in einfacher Weise. Hierin ist zugleich die Erklärung zu finden, weshalb man den Körper aus Wasser und Alkohol in verschiedenen Modificationen erhält. Da derselbe selbst in heissem Wasser ziemlich schwierig löslich ist, so findet die Abscheidung der Krystalle aus diesem Lösungsmittel bereits

bei relativ hoher Temperatur statt, bei welcher eben nur die gelbe Modification beständig ist, während bei der Krystallisation aus Alkohol die bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls beständige farblose Modification sich bildet. Nun ist ja bereits eine grössere Anzahl von Substanzen bekannt, welche in zwei allotropen Modificationen, die sich in einander überführen lassen, existiren. Allein hier liegt der besondere Fall vor, dass auch Homologe des *m*-Nitro-*p*-Acettoluids die gleiche Eigenschaft zeigen. So theilt schon E. Broemme in seiner Dissertation (Göttingen 1884) mit, dass die entsprechende Butyrylverbindung ebenfalls in einer farblosen und einer gelben Modification erhalten werden kann. Eigene Versuche haben mir gezeigt, dass in der gleichen Weise wie bei der Acetverbindung man auch hier je nach Belieben die gelbe resp. weisse Form durch Krystallisation aus Wasser bezw. Alkohol gewinnen kann. Ich habe weiterhin versucht, ob analoge Verbindungen mit anderen Säureresten wie Propionyl-, Isobutyryl-, Chloracetyl u. s. w. nicht etwa die gleiche Erscheinung zeigten, allein bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, beide Modificationen zu gewinnen. Es steht jedoch zu hoffen, dass dies bei fortgesetzten Versuchen gelingen wird, da nämlich in manchen Fällen nur die gelbe, bei nahe verwandten Substanzen jedoch nur die farblose Modification erhalten wurde.

Die beschriebene Erscheinung wird dadurch noch auffälliger, dass ein durchaus anders constituirter Körper, welcher aus dem oben erwähnten Nitroacettoluid erhalten werden kann, ebenfalls in zwei Formen auftritt. Bössneck fand (diese Berichte XIX, 1757), dass, wenn man auf das durch Reduction aus jenem erhaltene Acetyltolylendiamin salpetrige Säure einwirken lässt, ein Körper von folgender Zusammensetzung entsteht: $C_7H_6\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}N.CO.CH_3$ oder $C_7H_6\begin{cases}N.CO.CH_3\\N=N\end{cases}$, welcher demnach zur Klasse der von Zincke näher untersuchten Azimide gehört. Der so gewonnene Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 130.5°. Die gleiche Substanz wurde von Zincke und Lawson (Ann. Chem. Pharm. 240, 119) auch noch auf einem anderen Wege erhalten. Lässt man nämlich auf Toluylendiamin salpetrige Säure einwirken, so resultirt Azimidotoluol, welches durch Einwirkung von Acetylchlorid den von Bössneck beschriebenen Körper liefert. Allein neben diesem entsteht noch eine zweite Substanz von der gleichen Zusammensetzung, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 93—94° zeigt und durch Krystallisation aus Aether-Benzin von der ersteren getrennt werden kann. Dass auch diese ein Acetylderivat des Azimidotoluols ist, ergiebt sich daraus, dass beim Verseifen desselben das gleiche Azimido-

toluol erhalten wird. Auch hier lassen sich beide Formen, wenngleich schwieriger als in obigen Fällen, in einander überführen. Erhitzt man eine einheitliche Form auf 200°, so liefert dieselbe beim Umkrystallisiren beide Modificationen.

Auch bei einer ganz anders constituirten Substanz habe ich kürzlich in Gemeinschaft mit Hrn. Ritschke ähnliche Beobachtungen gemacht. Das von uns in der nachfolgenden Abhandlung beschriebene *p*-Azoxyanisol zeigt nämlich die gleiche Eigenschaft, in einer farblosen und einer gelben Modification auftreten zu können.

Die beschriebenen Erscheinungen regen in mancher Richtung zu weiteren Nachforschungen an. Zunächst wird — falls die Eigenschaften der Substanzen es zulassen — zu prüfen sein, ob die Isomeren gleiche Moleculargrösse haben, was indessen von vornherein als sehr wahrscheinlich zu betrachten ist. Mit dem oben erwähnten Nitroacettoluid habe ich einen diesbezüglichen Versuch angestellt, indem ich das Moleculargewicht der beiden Modificationen nach der Raoult'schen Methode in Benzollösung bestimmte. Meine Versuche ergaben:

	Lösungsmittel	Substanz	Depression	Gefundenes Mol.-Gewicht
Weisse Modification	14 g	0.1236 g	0.245°	176.6
		0.2068 g	0.405°	178.8
Gelbe Modification	14 g	0.0874 g	0.171°	180
		0.1809 g	0.358°	176.8

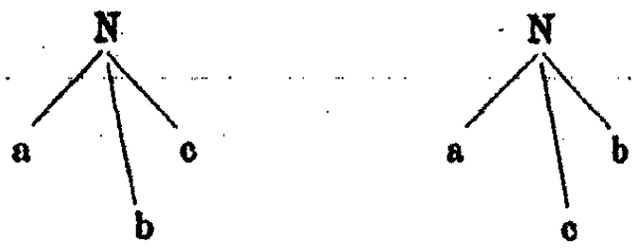
Berechnet 194.

Beide Modificationen haben demnach das gleiche, einfache Moleculargewicht. Auffallender Weise löste sich jedoch die weisse Modification bei diesem Versuche mit ziemlich intensiv gelber Farbe im Benzol auf, so dass es nicht ausgeschlossen ist, dass dieselbe in Lösung in die gelbe Form übergeht, wodurch dann allerdings die Moleculargewichtsbestimmung illusorisch werden würde. Als die Benzollösungen behufs Wiedergewinnung der gelösten Substanzen an der Luft der Verdunstung ausgesetzt wurden, bildeten sich in beiden Fällen nebeneinander gelbe und weisse Krystalle.

Es ist ferner zu untersuchen, ob es möglich ist — ähnlich wie z. B. bei den Benziloximen —, aus den beiden Modificationen auch isomere Derivate abzuleiten, was freilich hier besondere Schwierigkeiten bieten dürfte. Hierdurch könnte die Frage entschieden werden, ob die Isomerie eine physikalische oder eine chemische ist.

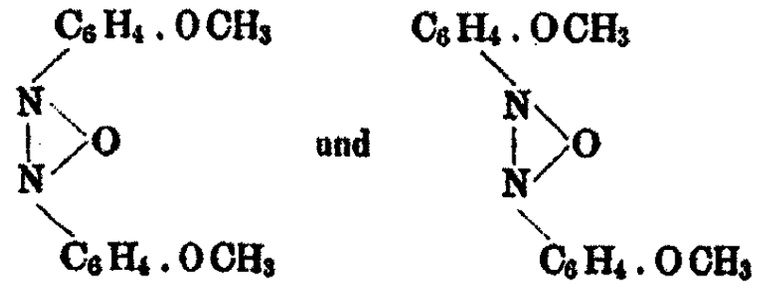
Zur Erklärung der beschriebenen Erscheinungen bieten sich von vornherein verschiedene Möglichkeiten. Erstens die schon erwähnte Annahme einer physikalischen Isomerie. Einer solchen entspricht das Verhalten der Substanzen durchaus und es dürften auch gegen diese Annahme erhebliche Bedenken kaum geltend zu machen sein. Einigermaassen ungewöhnlich erscheint nur, dass das Phänomen hier bei einer ganzen Reihe von Homologen auftritt, während dergleichen sonst in der Regel nur in einzelnen Fällen beobachtet ist.

Ferner wird man an das Vorliegen einer stereochemischen Isomerie denken können. Die Theorie von Hantzsch und Werner nimmt bekanntlich die Möglichkeit einer räumlichen Erstreckung der Stickstoffvalenzen und dadurch bedingter Isomerie im Sinne der Formeln:



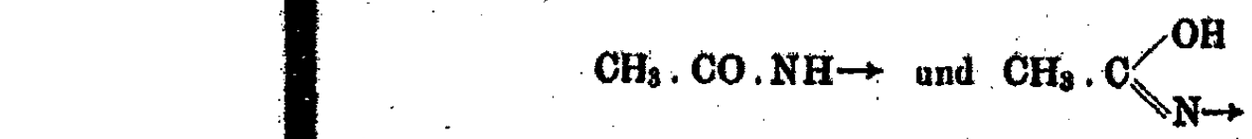
an. Gegen diese Annahme hat V. Meyer schwerwiegende Bedenken geltend gemacht, aber er hat zugleich hervorgehoben, dass die Theorie in hohem Grade beachtenswerth erscheint, da sie nach mancher Richtung zu eingehender experimenteller Prüfung anregt. Zu einer solchen könnten vielleicht auch die von mir beschriebenen Erscheinungen beitragen. Die zuerst erwähnten Körper enthalten nämlich ein »asymmetrisches« Stickstoffatom und man könnte demnach ihre Verschiedenheit von diesem Gesichtspunkte aus erklären. Allein auch diese Annahme erregt Bedenken, da nicht einzusehen wäre, weshalb die eine Verbindung beständiger als die andere sei. Sind doch bei beiden Formeln die drei Substituenten zum Stickstoffatom gleich gestellt. Auch erscheint es auffallend, dass die Isomerie, die bei substituirten Benzolen auftritt [Toluol-, Anisolderivaten], bei den Abkömmlingen des Benzols selbst fehlt.

Auch das weisse und gelbe Azoxyanisol könnte übrigens nach Hantzsch und Werner durch die Annahme einer stereochemischen Isomerie erklärt werden, wenn man ihnen nämlich die folgenden Formeln zuschreibt:

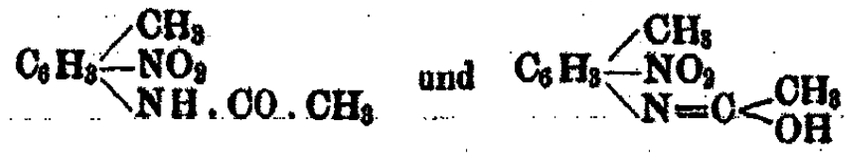


Zu dieser Annahme wird man sich indessen nach dem Verschwinden der isomeren Azoxytoluole und nitrirten Azotoluole nicht leicht entschliessen.

Eine besonders naheliegende Erklärung — falls nämlich chemische Isomerie überhaupt anzunehmen ist — bietet die Annahme, dass die Acetamidogruppe hier in den zwei tautomeren Formen



wirkt, in welchen sie, zumal nach den Untersuchungen von Tafel [1]), zu reagiren vermag. Den Isomeren wären dann die Formeln zuzuschreiben:



In diesem Falle wäre man vielleicht berechtigt, der beständigen gelben Modification die erste Formel, der farblosen die letztere zu geben. Wie schon oben erwähnt, könnte man auch für die Azimide verschiedene Structurformeln annehmen.

Eine Entscheidung unter den erwähnten Möglichkeiten im einen oder anderen Sinne zu treffen, erscheint mir verfrüht; eine solche kann erst von eingehenden Versuchen erwartet werden. Wenn ich nach mehrjähriger Beobachtung der beschriebenen, sehr auffallenden Erscheinung diese kurzen Mittheilungen veröffentliche, so geschieht es allein, um die Fachgenossen auf die beschriebenen Thatsachen aufmerksam zu machen, damit vorkommenden Falls ähnliche Beobachtungen eingehender untersucht werden. Sollten, wie es mir wahrscheinlich ist, auch noch eine grössere Anzahl ähnlich constituirter Substanzen die gleichen Eigenthümlichkeiten zeigen, so könnten, in welchem Sinne die Erklärung auch ausfallen würde, vielleicht Schlüsse von allgemeinerem Interesse aus den Beobachtungen gezogen werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 103.

266. L. Gattermann und A. Ritschke: Ueber Azoxyphenoläther.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche wurden in der folgenden Absicht angestellt: Bekanntlich hat Janovsky zwei isomere Azoxytoluole beschrieben, welche bei der Reduction des *p*-Nitrotoluols neben einander entstehen sollen. Wie der Eine von uns nachgewiesen hat, verhalten sich nun Phenoläther bei manchen Reactionen genau wie Kohlenwasserstoffe, und es lag deshalb der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht vielleicht auch die den Janovsky'schen Azoxytoluolen entsprechenden Körper aus der Phenoläthergruppe ebenfalls in verschiedenen Isomeren erhalten werden könnten. Nun haben freilich Hantzsch und Werner späterhin mitgetheilt, dass die angegebenen Isomerien bei den Azoxytoluolen nicht bestehen und dementsprechend haben wir auch in unserm Falle keine Isomeren in dem gewöhnlichen Sinne beobachtet. Allein wie in der vorhergehenden Mittheilung beschrieben, zeigte sich bei der einen der von uns erhaltenen Azoxyverbindungen, dass dieselbe in einer farblosen und einer gelben Modification auftreten kann. War dies für uns ein Grund, die Azoxyderivate der Phenoläther etwas näher zu untersuchen, so wurden wir hierzu auch noch durch die folgenden Thatsachen angeregt. Diese Körper zeigten nämlich einerseits höchst interessante physikalische Eigenschaften, welche bislang nur bei einer einzigen Substanz beobachtet waren, und über welche am Schlusse dieser Mittheilung Näheres mitgetheilt ist. Andererseits beobachteten wir bei der Darstellung derselben auffallende Verdrängungserscheinungen unter den Alkylgruppen, welche für das Studium der Massenwirkungen nicht ohne Interesse zu sein schienen.

Wir begannen unsere Versuche mit der Reduction des *p*-Nitrophenetols, welches wir der Güte der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld verdanken. Es wurden zunächst 50 g fein zerriebenes Natron in 500 g Methylalkohol gelöst, hierzu 50 g *p*-Nitrophenetol hinzugefügt und dieses Reactionsgemisch etwa 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die alkoholische Lösung wurde darauf in ihr dreifaches Volumen Wasser gegossen, wobei sich ein gelbbraun gefärbter flockiger Niederschlag abschied, welcher abfiltrirt und unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es schieden sich hierbei zunächst lange gelbe Nadeln aus, denen sich aber bald dünne Blättchen zugesellten, sodass wir anfangs vermutheten, dass in der That zwei Isomere entstanden wären. Da die Blättchen leichter als die Nadeln in Alkohol löslich sind, so wurde eine Trennung beider Substanzen dadurch herbeigeführt, dass das Gemisch bei etwa

40° C. mit wenig Alkohol digerirt wurde, wobei wesentlich nur die Blättchen in Lösung gingen, während die Nadeln zurückblieben. Auf diese Weise gelang es uns, sowohl die Blättchen, welche in geringerer Menge entstehen, als auch die Nadeln, welche das Hauptreactionsproduct darstellen, in reinem Zustande zu gewinnen. Die Analyse der Nadeln ergab ein überraschendes Resultat, indem dieselbe nicht wie zu erwarten auf die Formel eines Azoxyphenetols, sondern eines Azoxyanisols stimmte.

I. 0.1628 g Substanz gaben 0.3861 g Kohlensäure und 0.0836 g Wasser.
II. 0.3766 g Substanz gaben 0.8968 g Kohlensäure und 0.1985 g Wasser.
III. 0.2069 g Substanz gaben 0.4946 g Kohlensäure und 0.1070 g Wasser.
IV. 0.1904 g Substanz gaben bei 756 mm Barometerstand und 24° C. 19 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4<\begin{smallmatrix}OC_2H_5 & C_2H_5O\\ N & N\\ & O\end{smallmatrix}>C_6H_4$	Berechnet für $C_6H_4<\begin{smallmatrix}OCH_3 & CH_3O\\ N & N\\ & O\end{smallmatrix}>C_6H_4$
C	67.13	65.11
H	6.29	5.42
N	9.79	10.85

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C	64.68	64.91	65.15	—	pCt.
H	5.65	5.67	5.74	—	»
N	—	—	—	11.12	»

Es musste deshalb unter dem Einfluss des Methylalkohols die Aethylgruppe durch die Methylgruppe ersetzt sein. War diese Annahme richtig, so musste der gleiche Körper auch bei der Reduction des *p*-Nitroanisols entstehen und in der That bestätigte ein diesbezüglicher Versuch unsere Ansicht. In der gleichen Weise wie oben beschrieben wurde ein Theil Nitroanisol mit einer Lösung von einem Theil Aetznatron in zehn Theilen Methylalkohol der Reduction unterworfen und wir erhielten hierbei einen Azoxykörper, welcher sich mit den aus dem Nitrophenetol erhaltenen Nadeln in allen Eigenschaften identisch erwies. Da hierbei ein Austausch der Alkylgruppen nicht möglich war, so ist damit die Constitution dieses Körpers sicher nachgewiesen.

Auch noch auf einem zweiten Wege haben wir dieses überraschende Resultat bestätigt. Der aus dem Nitrophenetol erhaltene Azoxykörper wurde nämlich mit Zinn und Salzsäure einer energischen Reduction unterworfen und die hierbei erhaltene Base in ihr Acetylderivat übergeführt. Wir erhielten hierbei einen Körper, welcher sich mit dem Acetyl-Anisidin, dem sogenannten Methacetin identisch er-

wies, so dass auch hierdurch die Anwesenheit einer Methoxylgruppe nachgewiesen ist.

Dass durch Einwirkung eines Alkohols, welcher sich im bedeutenden Ueberschusse vorfindet, die Alkylgruppe eines Aethers, der sich von einem anderen Alkohol ableitet, durch die des ersteren ersetzt werden kann, ist schon in verschiedenen Fällen beobachtet worden. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die von Bertoni näher studirte Umwandlung der Nitrite. Dieser Forscher wies nach, dass durch Einwirkung von Methylalkohol auf Amylnitrit eine Umwandlung in Amylalkohol und Methylnitrit stattfindet[1]). Ist eine derartige Umsetzung schon in diesem Falle auffallend, so wird sie geradezu überraschend, wenn sie auch bei einem so schwer verseifbaren Aether wie dem Nitrophenetol auftritt.

Noch eine andere Schwierigkeit hatten wir bei der Untersuchung dieses Azoxykörpers zu überwinden. Als wir nämlich den Schmelzpunkt desselben bestimmten, machten wir die Beobachtung, dass unter den bekannten Erscheinungen scharf bei 116° C. der Körper aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand überging, allein die geschmolzene Substanz bildete nicht wie gewöhnlich eine klare durchsichtige Flüssigkeit, sondern sie war trübe und machte den Eindruck, als ob hier ein Gemisch von verschiedenen Körpern vorläge. Wir unterwarfen deshalb den Azoxykörper einer mehrmaligen Umkrystallisirung, aber immer wieder trat die gleiche Erscheinung auf. Als wir einmal die Erhitzung über den Schmelzpunkt hinaus fortsetzten, beobachteten wir, dass ganz scharf bei 134° C. die trübe Flüssigkeit plötzlich klar wurde. Diese anfangs vollkommen räthselhafte Erscheinung wurde uns aufgeklärt durch eine Abhandlung des Hrn. Professors O. Lehmann zu Karlsruhe »über fliessende Krystalle«, worin ganz ähnliche Erscheinungen, welche beim Schmelzen des Cholesterylbenzoats auftreten, beschrieben wurden. Wir schickten deshalb unsere Krystalle an Hrn. Professor O. Lehmann und hatte derselbe die Güte, uns mitzutheilen, dass dieselben in der That zu den von ihm mit dem Namen der fliessenden Krystalle belegten Substanzen gehören. Eine nähere Beschreibung dieser interessanten physikalischen Erscheinung lassen wir am Schlusse dieser Abhandlung folgen.

Bei so auffallenden Erscheinungen erschien es uns nicht überflüssig, das Moleculargewicht dieser Substanz zu bestimmen, und bedienten wir uns hierzu der Raoult'schen Methode unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel.

---

[1]) Vergl. auch Purdie, diese Berichte XX, 1554 und Peters, Ann. Chem. Pharm. 257, 353.

Die Bestimmung ergab:

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Molecular-gewicht
14 g Benzol	0.2020 g	0.3	235.8
	0.4286 g	0.617	243.1

Berechnet 258.

Es folgt demnach aus diesem Versuche, dass der Substanz das einfache Moleculargewicht zukommt.

Was das zweite in Blättchen krystallisirende, bei der Reduction des Nitrophenetols entstehende Nebenproduct anbelangt, so liegen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zwischen den für Azoxyanisol und -phenetol berechneten Werthen, so dass dasselbe als ein Anisol-azoxyphenetol anzusprechen ist.

I. 0.1628 g Substanz gaben 0.3924 g Kohlensäure und 0.0871 g Wasser.
II. 0.1530 g Substanz gaben 0.3692 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.
III. 0.1652 g Substanz gaben 0.3994 g Kohlensäure und 0.0840 g Wasser.
IV. 0.2030 g Substanz gaben bei 759 mm Barometerstand und 17° C. 18.4 ccm Stickstoff.

Berechnet

für $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3O & OCH_3\\ N & N\\ & O\end{matrix}>C_6H_4$

C	65.11
H	5.42
N	10.85

Berechnet

für $C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5 & C_2H_5O\\ N & N\\ & O\end{matrix}>C_6H_4$

	67.13
	6.29
	9.79

Berechnet

für $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3 & C_2H_5O\\ N & N\\ & O\end{matrix}>C_6H_4$

66.17 pCt.
5.88 »
10.29 »

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	
C	65.92	65.75	65.86	—	pCt.
H	5.91	5.88	6.52	—	»
N	—	—	—	10.50	»

Auch diese Substanz zeigt das gleiche Verhalten beim Schmelzen, wie oben beim Azoxyanisol beschrieben. Bei 86° C. geht dieselbe in

den flüssigen Zustand über, die entstehende trübe Flüssigkeit wird jedoch erst bei 116° klar und durchsichtig.

Um zu entscheiden, ob diese physikalischen und chemischen Abnormitäten sich auch bei anderen Gliedern derselben Körperklasse zeigten, unterwarfen wir auch andere Phenoläther der Reduction. So wurden z. B. *p*-Nitroanisol mit Natronlauge und Aethylalkohol reducirt, wobei, wenn jener Austausch, wie oben beschrieben, eintrat, die Azoxyverbindung des Phenetols erhalten werden musste. Es wurden zu diesem Zwecke die drei Reactive in den gleichen Mengenverhältnissen, wie bereits beschrieben, der Reduction unterworfen. Da der Aethylalkohol jedoch bei Weitem energischer reducirt, als der Methylalkohol, so wurde das Erwärmen auf dem Wasserbade nur eine Stunde fortgesetzt. Beim Eingiessen in Wasser erhält man eine fast schwarze flockige Masse, deren Reinigung mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist, als wenn man zur Reduction Methylalkohol angewendet hat. Es bedarf einer mehrfachen Krystallisation unter Zusatz von Thierkohle, um den Körper in reinem Zustande zu gewinnen. Auch hier hatte sich neben dem Hauptproduct, welches gleichfalls in langen Nadeln krystallisirte, ein zweiter, in Blättchen krystallisirender Körper gebildet, dessen Trennung in der gleichen Weise, wie bereits oben beschrieben, herbeigeführt wurde. Auch hier zeigte die Analyse wiederum, dass das Reactionsproduct nicht, wie in normaler Weise zu erwarten, Azoxyanisol, sondern vielmehr Azoxyphenetol war, so dass auch hier die Methyl- durch die Aethylgruppe verdrängt wurde.

I. 0.1695 g Substanz gaben 0.4192 g Kohlensäure und 0.1011 g Wasser.

II. 0.1750 g Substanz gaben bei 760 mm Barometerstand und 14° C. 15.4 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4<\begin{smallmatrix}OCH_3 & CH_3O\\ N & N\\ & O\end{smallmatrix}>C_6H_4$	Berechnet für $C_6H_4<\begin{smallmatrix}OC_2H_5 & C_2H_5O\\ N & N\\ & O\end{smallmatrix}>C_6H_4$
C	65.11	67.13 pCt.
H	5.42	6.29 »
N	10.85	9.79 »

	Gefunden		
	I.	II.	
C	67.43	—	pCt.
H	6.54	—	»
N	—	10.35	»

Diese Substanz schmilzt bei 134° C. zu einer trüben Flüssigkeit, welche erst bei 165° C. durchsichtig wird. Eine Molecular-

gewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ergab auch hier, dass diesem Körper das einfache Moleculargewicht zukommt.

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Molecular-gewicht
14 g Benzol	0.1595 g	0.22	253.8
	0.3547 g	0.48	258.7

Berechnet 286.

Auch hier wiesen wir wiederum durch Ueberführen der durch Reduction erhaltenen Base in ihr Acetylderivat die Anwesenheit der Aethylgruppe nach. Es resultirte hierbei ein Körper, welcher sich mit dem Acetylpheneditin, dem sogen. Phenacetin identisch erwies.

Was das zweite in Blättchen krystallisirende Nebenproduct anbelangt, so stimmte dasselbe in allen seinen Eigenschaften mit dem bei der Reduction des Nitrophenetols erhaltenen überein. Um einen letzten unzweideutigen Beweis der Constitution dieses Körpers zu erbringen, reducirten wir Nitrophenetol mit Aethylalkohol und Natron und erhielten hierbei eine Substanz, welche sich mit der aus dem Nitroanisol erhaltenen in allen Eigenschaften identisch erwies. Es ergiebt sich demnach aus diesem Versuche, dass sowohl die Methyl- durch die Aethyl- als auch umgekehrt die Aethyl- durch die Methylgruppe verdrängt werden kann.

Um die Blättchen, welche bei dem beschriebenen Processe nur in verhältnissmässig geringer Menge entstehen, in grösseren Quantitäten zu erhalten, reducirten wir ein aequi-moleculares Gemisch von Nitroanisol und Nitrophenetol mit Methylalkohol und Natronlauge. Als wir die Reduction nach etwa sieben Stunden unterbrachen, erhielten wir zu unserer Ueberraschung keinen Azoxykörper, wohl aber reines Nitroanisol. Es ergiebt sich daraus der Mechanismus der Reaction, welcher bei der gegenseitigen Verdrängung stattfindet. Der Process verläuft demnach in der Weise, dass zunächst der eine Nitroäther in den anderen übergeführt wird und dass erst, nachdem dies geschehen, aus dem beständigeren Nitroäther die Azoxyverbindung entsteht. Als wir dann bei einem zweiten Versuche weitere sechs Stunden die Reduction fortsetzten, erhielten wir nicht, wie bemerkt, die Blättchen, sondern die Nadeln des Azoxyanisols. Da wir auf diese Weise unser Ziel nicht erreichten, so reducirten wir ein Gemisch der beiden Nitroäther mit einem Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol und Natron und wir erhielten hierbei einen Körper, welcher zwar in Blättchen krystallisirte, jedoch einen höheren Schmelzpunkt, als der oben beschriebene zeigte. Die erhaltene Substanz schmilzt

nämlich bei 92° C. und wird bei 146° C durchsichtig. Die Untersuchung dieses Körpers beschäftigt uns gegenwärtig noch.

Wir haben dann weiterhin andere Aether des *p*-Nitrophenols reducirt und erhielten wir z. B. bei der Reduction des *p*-Nitrophenolamyläthers mit Methylalkohol Azoxyanisol, und bei der Anwendung von Aethylalkohol Azoxyphenetol, so dass auch hier das oben erwähnte Gesetz des Austausches der Alkylgruppen sich als gültig erwies. In diesem Falle gelang es uns ebenfalls, die Zwischenproducte, nämlich Nitroanisol und Nitrophenetol zu isoliren. Mit der Einwirkung von Amylalkohol auf Nitroanisol und Phenetol sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch durch Reduction des Amyläthers mit Amylalkohol die entsprechende Azoxyverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen goldgelben Blättern, welche bei 98° C. schmelzen und zwar sofort zu einer klaren Flüssigkeit.

0.2026 g Substanz gaben bei 740 mm Barometerstand und 21° C. 14.4 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_6H_4<\overset{OC_5H_{11}}{N}\!\!-\!\!\!-\!\!\overset{C_5H_{11}O}{N}>C_6H_4$ (O)

		Gefunden
N	7.56	7.87 pCt.

Schliesslich haben wir auch den Aethylenäther des *p*-Nitrophenols der Reduction unterworfen, und wir erhielten hierbei, je nachdem wir Aethyl- oder Methylalkohol anwandten, das oben beschriebene Azoxyanisol oder -Phenetol, sodass auch bei einem zweiwerthigen Phenoläther der Austausch stattfindet. Wir sind zur Zeit noch damit beschäftigt, auch mit anderen Alkoholen wie Propyl-, Butylalkohol u. s. w. die gleiche Reaction auszuführen. Auch mit der Reduction der Nitrokresol- und Nitronaphtoläther sind wir beschäftigt. Wir gedenken fernerhin auch noch Versuche anzustellen, ob nicht auch in Phenoläthern, welche durch andere negative Gruppen, etwa Chlor, Brom u. s. w. substituirt sind, sich der gleiche Austausch der Alkylgruppen ermöglichen lässt. Wir erwähnen zum Schluss, dass auch in der Reihe des *o*-Nitrophenols sich die gleichen Erscheinungen wiederholen, indem wir auch hier aus o-Nitroanisol mit Aethylalkohol das bereits bekannte *o*-Azoxyphenetol vom Schmelzpunkt 102° C. und aus *o*-Nitrophenetol und Methylalkohol das ebenfalls bekannte *o*-Azoxyanisol vom Schmelzpunkt 81° C. erhalten haben.

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften der beschriebenen Azoxykörper lassen wir die Mittheilungen, welche wir der Güte des Hrn. Prof. Lehmann verdanken, folgen.

Die mikroskopische Untersuchung der übersandten Präparate ergab, dass jedes derselben völlig einheitlich krystallisirt.

Die Krystalle von Azoxyanisol gehören dem monosymmetrischen System an. Sie sind gewöhnlich kurze Säulen, begrenzt von Basis und Orthopinakoid als Längsflächen und den Prismenflächen als Endflächen. Die Schiefe der Auslöschungsrichtungen dürfte etwa 30° betragen, der Winkel des Prismas an der nicht durch das Pinakoid abgestumpften Kante 100°, der Winkel zwischen Basis und Orthopinakoid 73°.

Sie sind dichroitisch in der Weise, dass wenn die lange Nicoldiagonale der Kante zwischen Basis und Orthopinakoid parallel läuft, die Färbung sowohl auf der einen wie auf der anderen Fläche gelb erscheint, wobei dem grösseren Brechungsexponenten entsprechend die Contouren sehr scharf hervortreten. Bei der um 90° gedrehten Nicolstellung erscheinen die Krystalle mit blassen Umrissen und fast farblos. Eine auf den Endflächen (d. h. auf dem Klinopinakoid) stehende Säule erscheint gelb und scharf umschrieben, wenn die lange Nicoldiagonale der langen Querschnittdiagonale parallel läuft, farblos und blass, wenn sie senkrecht dazu steht.

Aus heissen Lösungen oder bei rascher Abkühlung des Schmelzflusses entsteht eine andere fast farblose Modification, in dünnen rechteckigen Lamellen krystallisirend, deren Auslöschungsrichtungen den Kanten parallel sind. Sie werden in Lösungen langsam von den gelben Krystallen aufgezehrt. Beim Erwärmen wandeln sie sich von selbst in die gelbe Modification um und zwar so leicht und rasch, dass es nicht möglich ist, sie zum Schmelzen zu bringen und eine etwaige Differenz der Schmelztemperaturen zu constatiren.

Das Azoxyphenetol krystallisirt gleichfalls monosymmetrisch. Der Habitus ist durch Vorherrschen von Basis und einem hinteren oder einem vorderen und hinteren Hemidoma häufig nadelartig, öfters auch durch Vorherrschen der Basis tafelartig. Solche Tafeln erscheinen, wenn nur von den Prismenflächen begrenzt, als Blättchen von der Form eines Rhombus mit 34° Winkel. Gewöhnlich werden aber die spitzen Ecken des Rhombus durch die beiden Domenflächen fortgenommen, so dass die Umgrenzung sechseckig ist.

Die Krystalle sind gleichfalls dichroitisch und zwar erscheinen sie gelb und scharf begrenzt, wenn die lange Nicoldiagonale der Längsrichtung der Nadeln bezw. der langen Diagonale der Rhomben parallel ist, farblos und blass, wenn sie dazu normal steht.

Die Krystalle der dritten Substanz (Anisol-azoxy-phenetol) sind gleichfalls dichroitisch, die Begrenzungsflächen indess so undeutlich, dass eine nähere Bestimmung ohne Weiteres nicht möglich ist. Sie erscheinen bei rascher Krystallisation als sehr dünne, häufig stark verbogene Blättchen, deren Auslöschungsrichtung dem einen Paar scharfer Kanten parallel

läuft. Die beiden anderen Kanten sind gewöhnlich gekrümmt und die entsprechenden Begrenzungsflächen gewölbt.

Durch eingehendere makroskopische Messungen werden sich die krystallographischen Daten wesentlich vollständiger und genauer, als das hier geschehen, feststellen lassen. Die vorläufige mikroskopische Bestimmung schien mir indess darum von Werth zu sein, um nachzuweisen, dass auch in krystallographischer Hinsicht die Substanzen jede für sich streng einheitlich und von einander in deutlich erkennbarer Weise verschieden sind.

Trotz der erheblichen Verschiedenheit in chemischer wie physikalischer Hinsicht verhalten sie sich nämlich, nachdem sie durch Erhitzung in die trüb erscheinende Flüssigkeit umgewandelt sind, durchaus gleich, so zwar, dass diese Flüssigkeiten, unmittelbar nebeneinandergebracht, sich nicht unterscheiden und sich in allen Verhältnissen mit einander mischen lassen.

Für die Moleculartheorie, insbesondere für die Theorie der Krystallstructur, sind diese trüben Flüssigkeiten von grösster Wichtigkeit. Durch die Untersuchungen Reiniker's [1]) sind zum ersten Male Substanzen bekannt geworden, welche, obschon krystallinisch und sehr stark doppelbrechend, so ungemein weich sind, dass sich der Auffassung derselben als feste Körper erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellten. Da die Annahme flüssiger Krystalle mit den herrschenden Theorien der Krystallstructur allzuwenig zu harmoniren schien und bestimmte Anhaltspunkte dafür, ob diesen Körpern vielleicht nicht doch noch ein geringes Maass von vollkommener (Verschiebungs-) Elasticität zukomme, welches berechtigte, sie als fest zu bezeichnen, nicht zu gewinnen waren, so blieb es unentschieden, welchem Aggregatzustande dieselben zugerechnet werden sollten.

Die trübflüssigen enantiotropen [2]) Modificationen der vorliegenden drei Körper lassen hierüber keinen Zweifel mehr. Sie führen nothwendig zu dem Schluss, dass **Krystallstructur nicht an den festen Aggregatzustand gebunden ist**, sondern dass es auch tropfbar flüssige Krystalle giebt, welche sich hinsichtlich ihrer optischen Anisotropie den gewöhnlichen festen Krystallen, selbst den sehr stark doppelbrechenden wohl an die Seite setzen lassen. Nachdem sich aus den Untersuchungen von H. Hertz ergiebt, dass das Licht höchst wahrscheinlich nicht eine mechanische, sondern eine elektrische Wellenbewegung ist, erscheinen auch Bedenken, welche sich aus der Existenz einer Anisotropie der optischen Elasticität bei völligem Mangel einer

---

[1]) Vergl. O. Lehmann, Zeitschrift für phys. Chem. 4, 467 u. ff. 1889.

[2]) Ueber Enantiotropie vergl. O. Lehmann, Molecularphysik, Leipzig: W. Engelmann, Bd. I, 119 u. ff. 1888.

Anisotropie in Bezug auf mechanische Elasticität allenfalls ergeben könnten, ohne Bedeutung.

Zum Studium dieser flüssigen Krystalle ist es nöthig, dieselben von einander zu isoliren, was in bekannter Weise sich durch Zusatz von Lösungsmitteln erreichen lässt, aus welchen sie beim Abkühlen (nach Sättigung in der Wärme) in mehr oder minder grossen Abständen isolirt von einander ausscheiden. Als Lösungsmittel benutzte ich gewöhnlich Colophonium oder harten Canadabalsam. Zur Beobachtung diente ein einfaches von C. Zeiss in Jena nach meinen Angaben construirtes heizbares Mikroskop mit 100- bis 700facher Vergrösserung.

Ist genügend Raum zwischen Objectträger und Deckglas vorhanden, so scheidet sich jeder Krystall in Form eines genau kugelrunden Tropfens aus, welcher bei Anwendung gewöhnlicher Beleuchtung ganz wie ein Oeltropfen in wässriger Flüssigkeit erscheint, mit Ausnahme einer Art Schliere im Innern, welche an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten der Kugel endet, die kurz die Pole des Krystalltropfens genannt werden mögen.

Der Umstand, dass die Gestalt genau kugelförmig ist, lässt erkennen, dass der Aggregatzustand vollkommen flüssig ist, denn wäre noch irgend eine Spur von Verschiebungselasticität vorhanden, so könnte die Oberflächenspannung an der Grenze von Krystall und Flüssigkeit demselben höchstens etwa die Form eines Ellipsoids oder einer anderen der Kugel nur ähnlichen, aber nicht genau gleichen Gestalt aufzwingen. Uebrigens zeigt auch schon die Leichtflüssigkeit, d. h. das geringe Maass von innerer Reibung der Tropfen, dass ihr Aggregatzustand von dem festen Zustande sehr weit verschieden sein muss, denn alle bekannten festen Körper mit sehr geringer Verschiebungselasticität (z. B. Pech, weiches Glas u. s. w.) zeigen noch ein sehr hohes Maass von Zähigkeit.

Dass nun aber andererseits unsere Tropfen wirklich Krystalle sind, folgt nicht allein aus dem Vorhandensein der schon erwähnten Schliere, welche bei gewöhnlichen nicht doppelt brechenden Flüssigkeiten niemals zu sehen ist, während sie hier ebenso niemals fehlt, sondern namentlich aus deren Verhalten im polarisirten Licht, welches erkennen lässt, dass sie ausserordentlich stark doppelbrechend und sogar dichroitisch sind, ganz ähnlich wie die Krystalle der festen Modificationen.

Die nähere Beschreibung und Erörterung aller einzelnen Beobachtungen über diese Polarisationserscheinungen würde hier zu weit führen und soll an anderem Orte gegeben werden[1]). Ich beschränke

---

[1]) Diese Mittheilungen sind inzwischen im 5. Hefte der Zeitschrift für physikalische Chemie erfolgt.

mich deshalb auf kurze Angabe der wichtigsten daraus zu ziehenden Schlüsse.

Während bei einem festen Krystall die Moleküle ein regelmässiges Punktsystem bilden, also z. B. sämmtlich in paralleler Stellung zu denken sind, ordnen sie sich bei Krystalltropfen in Reihen an, welche die beiden Pole des Tropfens in ähnlicher Weise verbinden, wie z. B. die Feilspähncurven den Raum zwischen den beiden Magnetpolen überbrücken. Diese Structurlinien sollen kurz die Kraftlinien des Krystalltropfens heissen.

Deformirt man den Krystalltropfen z. B. durch Quetschen zwischen Objectträger und Deckglas, durch Langausziehen oder Breitdrücken, Rollen u. s. w., so bleiben die Pole im allgemeinen unverändert, d. h. sie bleiben punktförmig, wenn auch ihre Stellung auf der Oberfläche des Tropfens eine andere wird, die Kraftlinien dagegen ändern sich, ganz entsprechend wie sich Feilspähncurven ändern würden, wenn die Pole magnetische Pole wären. Denkt man sich im Innern des Tropfens zwischen den beiden Polen eine solche Kraftlinie etwa durch eingestreute Farbstofftheilchen direct sichtbar gemacht, so ist klar, dass diese farbige Linie, wie immer auch der Tropfen verdreht, gedrückt oder gedehnt werden mag, niemals etwa eine geschlossene Curve werden oder einen Knoten erhalten kann, wohl aber kann sie die Form einer Spirallinie annehmen. Gleiches gilt für die wirklichen Structurlinien.

Bei sehr weitgehender Deformation lösen sich die Pole in Linien auf, ziehen sich aber beim Nachlassen der Kraft immer sofort wieder in ihre normale punktförmige Gestalt und diametrale Stellung zusammen.

Theilt man einen Tropfen in zwei oder mehr Theile, so erhält jeder Theiltropfen im Momente der Entstehung auch seine beiden diametral gegenüberliegenden Pole.

Fliessen zwei Tropfen zu einem einzigen zusammen, so bilden sie zunächst einen kugelförmigen Tropfen, der im Innern eine Structurgrenze erkennen lässt. Es ist dies die Fläche, an welcher die beiden nunmehr zu Halbkugeln deformirten Tropfen zusammenstossen. Diese Constellation ist indess keine stabile, denn der zusammengesetzte Tropfen hat 4 Pole, während er im Normalzustand nur zwei haben kann. Man sieht in der That, je nach der Art der Zusammenlagerung, eine raschere oder langsamere Strömung im Innern eintreten, welche stets den Erfolg hat, die Kraftlinien der beiden Tropfen parallel zu stellen und zwei Pole bis zur Berührung zu nähern, worauf sie plötzlich verschwinden, während die zwei noch übrigen Pole sich an die entgegengesetzten Enden eines Durchmessers begeben.

Die Ursache dieser allmählich eintretenden Aenderung dürfte eine Art Oberflächenspannung sein, welche an der Structurgrenze im Innern des zusammengesetzten Tropfens auftritt, so lange dort die Moleküle noch nicht parallele Stellung angenommen haben. Sie ist an verschiedenen Stellen der Structurgrenze je nach der Verschiedenheit der Lage der aneinandergrenzenden Moleküle verschieden gross und es werden daher Bewegungen auftreten wie beispielsweise an der Oberfläche von Wasser, wenn an einer Stelle durch Auflösen von Kampfer die Oberflächenspannung gemindert wird, wodurch die bekannte Bewegung von auf Wasser schwimmenden Kampferkörnchen hervorgebracht wird.

Sind die sich vereinigenden Tropfen sehr klein, so verläuft die Copulation, wie ich die Einstellung der Moleküle nach gemeinsamen Kraftlinien nennen will, so rasch, dass sie sich von der vorhergehenden Verschmelzung der Tropfen nicht trennen lässt. Gleiches gilt, wenn nur der eine Tropfen klein, der andere sehr gross ist. Kommt die Flüssigkeit aus irgend einem Grunde ins Strömen, so dass einem grösseren feststehenden Krystalltropfen fortwährend viele kleine zugeführt werden, so werden diese, sobald Berührung erfolgt, von dem grossen so plötzlich aufgenommen und zugleich richtig orientirt, dass eine Störung der Structur desselben nicht zu bemerken ist.

Sind beide Tropfen gross oder treten mehrere grosse Tropfen zu einer Masse zusammen, so erfolgt häufig die Verschmelzung ungestört, dagegen die Copulation unterbleibt, weil die Berührungsflächen mit den begrenzenden Glasflächen zu ausgedehnt sind und die Oberflächenspannung gegen Glas, vielleicht auch die Reibung den normalen Verlauf der Copulation stören. So kommen dann eigenartige Complexe mit vielen Polen zu Stande, die namentlich bei geringer Dicke der Schicht, in Folge der mannigfaltigen Interferenzfarben zwischen gekreuzten Nicols einen sehr prächtigen Anblick gewähren.

Erzeugt man die flüssigen Krystalle ohne Beiziehung eines Lösungsmittels einfach durch Erhitzen des zwischen Objectträger und Deckglas erstarrten Schmelzflusses der reinen Substanz, so gleicht die Entstehung derselben, sowie die Rückbildung in die feste Modification ganz der gegenseitigen Umwandlung zweier enantiotropen Modificationen. Die flüssigen Krystalle können unter solchen Umständen selbstverständlich keine Tropfenform annehmen und dem entsprechend kommt es nicht zur Bildung der gewöhnlichen Pole und Kraftlinien. Man beobachtet vielmehr, wie sehr häufig bei allotropen Umwandlungen, dass die Moleküle der ursprünglich vorhandenen (festen) Modification eine richtende Wirkung ausüben auf die Moleküle der neuen (in diesem Falle flüssigen), so dass beim Fortschreiten des Umwandlungsprocesses jede neue aus demselben ursprünglichen Krystallindividuum entstandene Molekülschicht dieselbe Orientirung

hat, kurz es entstehen flüssige Krystalle mit paralleler Stellung der Moleküle, also einheitlicher Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols, welche in ihren Umrissen ganz getreu die Umrisse der zuvor vorhandenen festen Krystalle nachahmen und bei oberflächlicher Betrachtung mit einem Aggregat fester Krystalle leicht verwechselt werden könnten.

Bringt man nun die so entstandene im polarisirten Licht bunte Zeichnungen zeigende flüssige Masse zum Schmelzen d. h. erwärmt man sie bis zur Umwandlung in die nicht doppeltbrechende flüssige Modification[1]) und lässt sie dann durch Abkühlung aufs neue entstehen, so könnte man erwarten, dass nunmehr die ursprünglich vorhandene Structur vollständig zerstört sei und in Folge dessen die neugebildete Masse ganz andere bunte Zeichnungen aufweisen würde wie zuvor.

Merkwürdigerweise ist dies so wenig der Fall, dass, wenn die Erhitzung beim »Schmelzen« nicht allzuweit getrieben wurde, wodurch Strömungen in Folge von Dichtedifferenzen entstehen, bis ins kleinste Detail ganz dieselbe bunte Zeichnung sich wieder herstellt, welche ursprünglich vorhanden war, ja man kann ohne die mindeste Aenderung das Schmelzen und Flüssig-Erstarren Dutzendemale wiederholen. Die Zeichnung wird aber sofort eine andere, wenn man soweit abkühlt, dass sich feste Krystalle bilden, welche der orientirenden Wirkung der flüssigen Krystalle nicht unterliegen, und nun diese durch abermaliges Erwärmen wieder in die flüssige Modification umsetzt.

Ich weiss für diese sonderbare Erscheinung nur die eine Erklärung, dass auch der nicht doppelbrechende Schmelzfluss eine Art krystallinischer Structur besitzt und dass zwischen den Molekülen der beiden flüssigen Modificationen die orientirende Wirkung eine gegenseitige ist. Es musste also angenommen werden, dass der nicht doppelbrechende Schmelzfluss regulär krystallisirt ist, ein Schluss, der zu sehr weitgehenden Consequenzen führen würde, denn es fehlt jedes Mittel eine solche Flüssigkeit mit regulärer Krystallstructur von anderen isotropen Flüssigkeiten zu unterscheiden und es würde nichts hindern zu behaupten, dass jede Flüssigkeit, welche wie ein Krystall wachsen kann, auch krystallinische Structur besitze.

---

[1]) Vergl. über das Schmelzen O. Lehmann Molecularphysik, I, S. 682 u. ff.

267. A. Günther und B. Tollens: Ueber quantitative Bestimmung von Furfurol und Pentaglycosen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

In verschiedenen früheren Mittheilungen von Stone, Wheeler, Allen und Tollens ist über die Entstehung beträchtlicher Mengen Furfurol beim Destilliren von Arabinose oder Xylose mit Schwefelsäure [1]) oder mit Salzsäure [2]) berichtet worden, und in der heutigen Mittheilung möchten wir vorläufig angeben, dass wir die quantitative Bestimmung des Furfurols vervollkommnet haben.

Bisher wurde als Mittel zur Furfurolbestimmung die Fällung mit Ammoniak als Hydrofurfuramid benutzt, und die von den oben Genannten erhaltenen Resultate beweisen ganz unzweifelhaft, dass im Gegensatze zu den eigentlichen oder Hexaglycosen und ihren Derivaten (Dextrose, Lävulose, Galactose, Stärke-, Rohr- und Milchzucker u. s. w.), welche kaum oder kein Hydrofurfuramid liefern, die oben genannten beiden Pentaglycosen 20—30 pCt. Hydrofurfuramid, d. h. Furfurol, liefern. Beim Betrachten der Einzelzahlen der Versuche sieht man jedoch deutlich, dass dieselben bei Anwendung von Schwefelsäure zuweilen recht wenig befriedigend zu einander stimmen, und auch bei Anwendung von Salzsäure (s. Allen und Tollens) ist die Uebereinstimmung noch nicht so, wie es eigentlich wünschenswerth ist.

Dies beruht darauf, dass erstens die Operation des Destillirens mit Schwefelsäure oder Salzsäure noch verbesserungsfähig war, und ferner darauf, dass die Fällungsmethode des Furfurols mit Ammoniak ungenügend ist.

Es ist uns jetzt gelungen, das Verfahren der Destillation mit Salzsäure so zu vervollkommnen, dass es stets gleichmässige Mengen Furfurol liefert, und ferner durch ein Titrirverfahren mit Phenylhydrazin (und Anilinacetat als Indicator) das Furfurol auf 1—2 pCt. genau zu bestimmen [3]).

Das genaue Verfahren werden wir in einer ausführlichen Abhandlung niederlegen, indem wir uns hier mit einigen Angaben über die mittelst der neuen Methode erhaltenen Zahlen begnügen.

Reine Arabinose, sowie reine Xylose lieferten ca. 50 pCt. ihres Gewichts an Furfurol, Kirschgummi 15 pCt., Gummi arabicum 14 pCt.,

---

[1]) Stone und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 249, 227; diese Berichte XXI, 2150; Wheeler und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 254, 304, 320; diese Berichte XXII, 1046.

[2]) Allen und Tollens, diese Berichte XXIII, 137.

[3]) s. E. Fischer, diese Berichte XVII, 574.

Weizen- und Haferstroh 13 pCt., Stärke, Zucker u. s. w. dagegen nur ¼—⅓ pCt., Steinnussabfälle gegen 1 pCt. Furfurol u. s. w.

Da aus Arabinose und Xylose annähernd 50 pCt. ihres Gewichts an Furfurol entsteht, und da — wie wir uns davon überzeugt haben — Beimengung von Dextrose oder Stärke keine sichtbare Vermehrung des Furfurols bewirkt, so kann man aus der erhaltenen Furfurolmenge auf die ursprünglich vorhanden gewesene Menge Pentaglycosen schliessen.

Das untersuchte Kirschgummi enthält folglich gegen 30 pCt., das Gummi arabicum gegen 28 pCt., Weizen- und Haferstroh gegen 26 pCt. an Pentaglycosen (d. h. Substanzen, aus welchen 30 pCt., 28 pCt., 26 pCt. der obigen Materialien an Pentaglycosen entstehen), und es wird durch diese Resultate die bis jetzt ziemlich mangelhafte Kenntniss der sog. Kohlenhydrate oder stickstofffreien Stoffe vieler Vegetabilien erweitert.

Zugleich möchten wir anführen, dass aus Glycuronsäure[1]) beim Destilliren mit Salzsäure annähernd ebenso viel Furfurol entsteht wie aus Arabinose, nämlich gegen 46 pCt.

Glycuronsäure, welche bekanntlich[2]) sich mit dem Phloroglucin-Salzsäure-Reagens wie die Pentaglycosen verhält, giebt also ebenso wie die letzteren beim Destilliren mit Salzsäure viel Furfurol.

Caseïn[3]) hat im Gegensatz hierzu nur Spuren Furfurol geliefert.

Endlich möchten wir noch mittheilen, dass wir die von Bieler und Tollens begonnene Untersuchung des aus Fucus mit Schwefelsäure entstehenden Zuckers fortführen, einen stark linksdrehenden, bis jetzt nicht krystallisirenden Zucker isolirt haben und zur Ueberzeugung gelangt sind, dass dieser von den bis jetzt beschriebenen, so auch von der Rhamnose verschieden ist.

---

[1]) v. Udransky, diese Berichte XXII, 600; Zeitschr. für physiolog. Chemie 12, 389.

[2]) Wheeler und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 254, 333.

[3]) v. Udransky, Zeitschr. für physiol. Chem. 12, 393.

268. A. Fock und K. Kiliss: Zur Kenntniss der thioschwefelsauren Salze.

[IV. Abhandlung.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Thioschwefelsaures Kalium-Cadmium.

a) $5K_2S_2O_3, 3CdS_2O_3$.

Vermischt man gleiche Volumina concentrirter Lösungen[1]) von thioschwefelsaurem Kalium und essigsaurem Cadmium mit einander, so erstarrt die ganze Masse nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Derselbe wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und in Wasser von 50° gelöst. Beim Erkalten bildeten sich dann dicke, glänzende, schwach gelblich gefärbte, concentrisch zu Gruppen angeordnete Nadeln, die luftbeständig sind und sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Dieselbe Verbindung wurde sowohl bei einem Ueberschuss des Cadmiumsalzes (3 Mol. desselben auf 2 Mol. Kaliumthiosulfat), als auch bei überschüssigem Kaliumsalz (4 Mol. desselben auf 1 Mol. essigsaures Cadmium) erhalten, in diesem Falle in sehr feinen, dünnen Nadeln.

	Berechnet für $5K_2S_2O_3, 3CdS_2O_3$		Gefunden	
$5K_2O$	470	28.98	28.82	28.75 pCt.
$3CdO$	384	23.67	23.65	23.42 »
$8S_2O_2$	768	47.35	47.17	47.46 »
	1622	100.00	99.64	99.63

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.3203 : 1 : 0.95646.$

$\beta = 87^0\ 34'.$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\ \infty P\infty,\ c = (001)\ 0P,\ b = \{010\}\ \infty \breve{P}\infty,\ r = \{\bar{1}01\}\ +P\infty,$$

$$m = \{110\}\ \infty P,\ q = \{011\}\ \breve{P}\infty.$$

Die gelblich gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Symmetrieaxe und bis 5 mm lang und 1½ mm dick. Von den Querflächen herrscht das Hemidoma regelmässig vor, während Basis und

---

[1]) 1 ccm der Lösung des thioschwefelsauren Kaliums enthielt 0.856 g $K_2S_2O_3$, 1 ccm der des essigsauren Cadmiums 0.749 g $CdC_4H_6O_4$. Bei gleichen Volumina ist das Molecularverhältniss also wie 4 : 3.

Orthopinakoid mehr zurücktreten, aber untereinander ebenso wie Prisma und Klinodoma von gleicher Grösse sind. Die Symmetrieebene wurde nur an einzelnen Individuen beobachtet. Die Krystalle sind fast ausnahmslos Zwillinge nach dem Hemidoma r.

	Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001) =	87° 34′	—
a : r = (100) : ($\bar{1}$01) =	55° 41′	—
c : q = (001) : (011) =	43° 42′	—
a : q = (100) : (011) =	88° 10′	88° 14′
a : m = (100) : (110) =	52° 38′	52° 50′
c : m = (001) : (110) =	88° 25′	88° 32′
r : m = ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) =	70° 13′	70° 5′
r : q = ($\bar{1}$01) : (011) =	54° 39′	54° 36′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen-Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert normal zum Hemidoma r.

Axenwinkel sehr gross. Die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

b) $3K_2S_2O_3, CdS_2O_3 + 2aq$.

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Kaliumthiosulfat (6 Mol. auf 1 Mol. essigsaures Cadmium) fällt auf Zusatz von Alkohol ein weisses, krystallinisches Salz aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser schöne, farblose prismatische oder tafelförmige Krystalle bildet, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen.

	Berechnet für $3K_2S_2O_3, CdS_2O_3 + 2aq$		Gefunden
$3K_2O$	282	33.98	33.64 pCt.
CdO	128	15.42	15.53 »
$4S_2O_2$	384	46.26	46.15 »
$2aq$	36	4.34	
	830	100.00	

Sie verlieren im Vacuum über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. (Gef. 2.50 pCt., Ber. 2.17 pCt.)

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.5103 : 1 : 0.9631.$

$\beta = 79° 21'.$

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\,\infty P\infty$, $c = \{001\}\,0P$, $m = \{110\}\,\infty P$, $n = \{320\}\,\infty P\frac{3}{2}$,

$l = \{520\}\,\infty P\frac{5}{2}$, $r = \{\bar{1}01\}\,+P\infty$, $s = \{101\}\,-P\infty$

und $p = \{121\}\,-2P2$.

Farblose, glänzende Krystalle, meist dick tafelförmig nach dem Orthopinakoid und bis zu 10 mm lang bezw. breit und 3 mm dick. Von den Prismen tritt in der Regel nur das primäre auf, die beiden anderen machen sich nur als Streifungen des ersteren bezw. des Orthopinakoids bemerkbar. Von den Querflächen ist, abgesehen vom Orthopinakoid, die Basis regelmässig grösser als das hintere Hemidoma ausgebildet, während das vordere Hemidoma nur selten und ganz untergeordnet erscheint. Dasselbe gilt auch von der Pyramide p.

	Beobachtet	Berechnet
$a:m = (100):(110)$	$= 55^0\ 25'$	—
$a:c = (100):(001)$	$= 79^0\ 21'$	—
$a:r = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	$= 65^0\ 8'$	—
$a:l = (100):(520)$	$=$ ca. $30\frac{1}{2}^0$	$30^0\ 7'$
$a:n = (100):(320)$	$=$ » 44^0	$44^0\ 2'$
$a:s = (100):(101)$	$= 50^0\ 0'$	$50^0\ 4'$
$c:m = (001):(110)$	$= 84^0\ 5'$	$83^0\ 59'$
$r:m = (\bar{1}01):(\bar{1}10)$	$= 76^0\ 2'$	$76^0\ 11'$
$s:m = (101):(110)$	$=$ —	$68^0\ 38'$
$p:c = (121):(001)$	$= 60^0\ 53'$	$60^0\ 44'$
$p:p = (121):(121)$	$=$ —	$111^0\ 50'$
$p:a = (121):(100)$	$=$ —	$68^0\ 55'$
$p:m = (121):(110)$	$= 27^0\ 32'$	$27^0\ 37'$
$p:m = (121):(\bar{1}10)$	$= 61^0\ 19'$	$61^0\ 28'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Thioschwefelsaures Natrium-Cadmium.

a) $3Na_2S_2O_3, CdS_2O_3 + 16aq.$

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Cadmium eine solche von thioschwefelsaurem Natrium im Ueberschuss (etwa 5 Mol. $Na_2S_2O_3$ auf 1 Mol. $CdC_4H_6O_4$), so fällt Alkohol aus diesem Gemisch eine ölige, hellgelbe Flüssigkeit. Aus ihr setzen sich beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure nach kurzer Zeit grosse, durchsichtige, schwach gelbliche, tafelförmige Krystalle ab.

Es ist dies das von Jochum[1]) dargestellte und analysirte Salz $3Na_2S_2O_3, CdS_2O_3 + 16aq$, dessen Identität mit dem unsrigen direct dargethan werden konnte, da uns das Originalpräparat zur Verfügung stand.

	Ber. für $3Na_2S_2O_3, CdS_2O_3 + 16aq$		Gefunden
$3Na_2O$	186	18.86	18.74 pCt.
CdO	128	12.98	12.73 »
$4S_2O_2$	384	38.95	38.89 »
$16aq$	288	29.21	— »
	986	100.00	

Die Krystalle sind sehr beständig, lassen sich ohne Zersetzung aufbewahren und zerfliessen nicht, wenn sie durch wiederholtes Abpressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge befreit sind. Im Vacuum über Schwefelsäure verlieren sie sämmtliches Wasser. (Gefunden 29.21 pCt.)

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.136 : 1 : 0.3492.$$

$$\beta = 76^\circ 25'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \left\{010\right\} \infty P \infty,\ a = \left\{100\right\} \infty P \infty,\ q = \left\{011\right\} P \infty$$

$$\text{und } m = \left\{110\right\} \infty P.$$

Die schwach gelblich gefärbten Krystalle sind tafelförmig nach dem Klinopinakoid und nach der Verticalaxe verlängert. Das Prisma m erscheint nur selten in höchst unvollkommener Ausbildung und das Klinodoma q tritt meistens nur einseitig auf. Die Individuen sind bis zu 15 mm lang, 4 mm breit und 1 mm dick.

	Beobachtet	Berechnet
$b : q = (010) : (011)$	$= 71^\circ 15'$	—
$a : q = (100) : (011)$	$= 77^\circ\ 9'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$=$ ca. 47°	—
$q : m = (011) : (110)$	$=$ —	$63^\circ 23'$
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	$=$ —	$88^\circ 44'$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene b.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene und 37° gegen die Verticalaxe im spitzen Winkel β geneigt.

Erste Mittellinie = Axe b.

$2E = 71^\circ$ für Na-licht in Glas. (Fuess-Adam'scher Apparat.)

---

[1]) Ueber die Einwirkung des unterschwefligsauren Natriums auf Metallsalze. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

b) $3Na_2S_2O_3$, $CdS_2O_3 + 3aq$.

Wendet man keinen Ueberschuss des Natriumsalzes an, verfährt im Uebrigen aber so, wie vorhin angegeben, so erhält man, wenngleich schwieriger, gelbe, prismatische Krystalle, die zerfliesslich sind und sich auch durch einen geringeren Wassergehalt von den unter a beschriebenen unterscheiden.

Ber. für $3Na_2S_2O_3$, $CdS_2O_3 + 3aq$			Gefunden		
$3Na_2O$	186	24.74	24.42	—	pCt.
CdO	128	17.02	16.85	—	»
$4S_2O_2$	384	51.06	51.03	51.01	»
$3aq$	54	7.18	—	—	»
	752	100.00			

Beim Stehen über Schwefelsäure verlieren sie 1 Mol. Wasser. (Gefunden 2.61 pCt., berechnet 2.39 pCt.)

Krystallsystem: asymmetrisch.

Beobachtete Formen: $b = \left\{010\right\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \left\{110\right\}\infty P_{,}'$,

$n = \left\{1\bar{1}0\right\}\infty' P$ und $s = \left\{101\right\}'\bar{P}'\infty$.

Die gelb gefärbten Krystalle bilden dem Anschein nach spitze Rhomboëder, gebildet von den Flächen der Prismen und des Macrodomas. Das Brachypinakoid tritt nur selten und untergeordnet auf. Die besser ausgebildeten Individuen sind bis 10 mm gross, doch sind die Flächen vielfach gekrümmt und geben wegen der grossen Zerfliesslichkeit der Krystalle schlechte Bilder, so dass die Bestimmung der Constanten nicht allein als unvollständig, sondern auch als auf circa 1 Grad ungenau bezeichnet werden muss.

		Beobachtet	Berechnet
$b : m = (010) : (110)$	=	43° 46′	—
$n : m = (1\bar{1}0) : (110)$	=	72° 22′	—
$b : s = (010) : (101)$	=	85° 52′	—
$m : s = (110) : (101)$	=	50° 3′	—
$n : s = (1\ddot{1}0) : (101)$	=	ca. 43°	42° 46′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ein Salz gleicher Zusammensetzung, nur mit 9 Molekülen Wasser, haben auch Vortmann und Padberg[1]) erhalten. Da aber ihre Darstellungsmethode, Verreiben der öligen Flüssigkeit mit absolutem

[1]) Diese Berichte XXII, 2639.

Alkohol, keine Aussicht auf Erzielung krystallographisch bestimmbarer Individuen bot, so wurde davon Abstand genommen, auch dieses Doppelsalz in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

Die beiden andern von Vortmann und Padberg beschriebenen Doppelsalze $Na_2S_2O_3$, $2CdS_2O_3 + 7aq$ und $Na_2S_2O_3$, $3CdS_2O_3 + 9aq$ konnten nicht erhalten werden.

Thioschwefelsaures Ammonium-Cadmium.

a) $3(NH_4)_2S_2O_3$, $CdS_2O_3 + 3aq$.

Aus einer Mischung von Cadmiumacetat- und Ammoniumthiosulfatlösung, in der von dem letzteren Salze ein Ueberschuss vorhanden ist (auf 1 Mol. $CdC_4H_6O_4$ etwa 4—7 Mol. $(NH_4)_2S_2O_3$), fällt Alkohol ein weisses, krystallinisches Salz, welches, aus warmem Wasser umkrystallisirt, in grossen, farblosen oder schwach gelblichen, tafelförmigen Krystallen erscheint.

	Berechnet für $3(NH_4)_2S_2O_3$, $CdS_2O_3 + 3aq$		Gefunden		
$3(NH_4)_2O$	156	21.60	21.74	—	pCt.
CdO	128	17.73	17.39	—	»
$4S_2O_2$	384	53.19	52.88	53.21	»
3 aq	54	7.48			
	722	100.00			

Diese Verbindung ist luftbeständig. Im Exsiccator über Schwefelsäure verliert sie sämmtliches Wasser (gef. 7.75 pCt.).

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 0.9760 : 1 : 1.0026.$

$\beta = 83^0\ 45'.$

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\ \infty P\infty$, $c = \{001\}\ 0P$, $m = \{110\}\ \infty P$, $n = \{120\}\ \infty \breve{P}2$,

$s = \{101\}\ -P\infty$, $r = \{\bar{1}01\}\ +P'\infty$, $q = \{011\}\ \breve{P}\infty$ und $o = \{\bar{1}22\}\ \breve{P}2$.

Die fast farblosen Krystalle sind meist dick tafelförmig nach dem Orthopinakoïd oder nach der Basis und bis 5 mm lang bezw. breit und 3 mm dick. Von den Randflächen herrschen je nach der Ausbildung das Prisma m oder das Klinodoma q vor. Die beiden Orthodomen erscheinen in der Regel von gleicher Grösse; die Basis ist für gewöhnlich nur klein ausgebildet, ebenso das Klinoprisma n, während die Pyramide o theils gänzlich fehlt, theils erhebliche Ausdehnung besitzt.

		Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001)	=	88° 45′	—
a : s = (100) : (101)	=	41° 11′	—
a : m = (100) : (110)	=	44° 8′	—
a : n = (100) : (120)	=	62° 42′	62° 44′
c : m = (001) : (110)	=	85° 37′	85° 31′
c : n = (001) : (120)	=	87° 17′	87° 8′
a : r = ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01)	=	47° 11′	47° 16′
m : r = ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01)	=	60° 56′	60° 51′
m : s = (110) : (101)	=	57° 24′	57° 18′
n : r = ($\bar{1}$20) : ($\bar{1}$01)	=	71° 49′	71° 53′
n : s = (120) : (101)	=	69° 41′	69° 50′
a : q = (100) : (011)	=	85° 30′	85° 35′
q : q = (011) : (0$\bar{1}$1)	=	90° 2′	89° 48′
q : m = (011) : (110)	=	56° 52′	56° 51′
q : m = (011) : ($\bar{1}$10)	=	64° 0′	64° 8′
q : n = (011) : (120)	=	—	48° 28′
q : n = (011) : ($\bar{1}$20)	=	—	53° 40′
o : o = ($\bar{1}$22) : ($\bar{1}\bar{2}$2)	=	85° 50′	85° 46′
o : a = ($\bar{1}$22) : ($\bar{1}$00)	=	73° 40′	73° 58′
o : m = ($\bar{1}$22) : ($\bar{1}$10)	=	—	47° 46′
o : m = ($\bar{1}$22) : (110)	=	—	74° 0′
o : n = ($\bar{1}$22) : ($\bar{1}$20)	=	42° 45′	42° 59′
o : n = ($\bar{1}$22) : (120)	=	61° 40′	61° 25′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

b) $3(NH_4)_2S_2O_3$, CdS_2O_3 + aq.

Dieses Salz wurde nur einmal erhalten, als zu einer Lösung, die auf 1 Mol. essigsaures Cadmium etwa 4 Mol. thioschwefelsaures Ammonium enthielt, nur so viel Alkohol zugegeben wurde, dass sich eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit ausschied. Aus ihr setzten sich dann nach einigen Tagen beim Stehen über Schwefelsäure einige grosse, rhombische Tafeln ab. Spätere Versuche, die in derselben Weise angestellt wurden, lieferten jedoch immer nur die unter a beschriebene Verbindung.

Ber. für $3(NH_4)_2S_2O_3$, CdS_2O_3 + aq			Gefunden
$3(NH_4)_2O$	156	22.74	— pCt.
CdO	128	18.66	18.55 »
$4S_2O_2$	384	55.98	55.45 »
aq	18	2.62	— »
	686	100.00	

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.4317 : 1 : 0.4187.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty,\quad m = \{110\}\ \infty P,\quad q = \{011\}\ \breve{P}\infty$$

$$\text{und}\quad p = \{121\}\ 2\breve{P}2.$$

Die farblosen Krystalle sind von prismatischem Habitus und bis 2 cm lang und 1 ccm dick; manche Individuen sind auch tafelförmig nach einer Prismenfläche und besitzen dann eine ganz verzerrte Ausbildung. Die Flächen des Prismas und des Brachypinakoïds sind an den prismatischen Krystallen meist von gleicher Grösse; von den Endflächen herrscht das Doma vor, während die Pyramide nur als schmale Abstumpfung der Kanten von Doma und Prisma erscheint.

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = (010) : (110)$	$= 66^0\ 39'$	—
$b : q = (010) : (011)$	$= 67^0\ 17'$	—
$m : q = (110) : (011)$	$= 81^0\ 5'$	$81^0\ 12'$
$p : b = (121) : (010)$	$= 59^0\ 5'$	$58^0\ 59'$
$p : p = (121) : (\bar{1}21)$	$=$ —	$73^0\ 16'$
$p : p = (121) : (12\bar{1})$	$=$ —	$75^0\ 56'$
$p : m = (121) : (110)$	$= 41^0\ 22'$	$41^0\ 14'$
$p : m = (121) : (1\bar{1}0)$	$= 70^0\ 1'$	$69^0\ 55'$

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Erste Mittellinie = Axe a.

2 E = circa 30° für Na-licht in Glas (Fuess-Adam'scher Apparat).

Dispersion $\varrho > v$.

c) $(NH_4)_2S_2O_3, CdS_2O_3$.

Löst man essigsaures Cadmium und thioschwefelsaures Ammonium im Molecularverhältniss 2 : 3 in Wasser auf und versetzt die Lösung mit absolutem Alkohol, so scheidet sich ein gelbliches Oel ab, aus dem sich beim Stehen unter der Mutterlauge nach einiger Zeit grosse, gelbliche, glänzende Krystalle absetzen.

	Ber. für $(NH_4)_2S_2O_3, CdS_2O_3$		Gefunden
$(NH_4)_2O$	52	13.98	14.19 pCt.
CdO	128	34.41	34.26 »
$2S_2O_3$	192	51.61	51.29 »
	371	100.00	99.74 pCt.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 0.8216 : 1 : 1.5560.$

$\beta = 82^0\ 15'.$

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\ \infty P \infty$, $c = \{001\}\ OP$, $m = \{110\}\ \infty P$

und $q = \{011\}\ \breve{P} \infty$.

Die gelblich gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis 4 mm lang und $1\frac{1}{2}$ mm dick. Von den Endflächen herrscht die Basis meist vor, während das Klinodoma vielfach nur einseitig auftritt. Das Orthopinakoïd wurde nur an wenigen Individuen in untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

		Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	=	$78^0\ 18'$	—
$m : c = (110) : (001)$	=	$84^0\ 0'$	—
$q : c = (011) : (001)$	=	$57^0\ 2'$	—
$q : a = (011) : (100)$	=	$85^0\ 36'$	$85^0\ 48'$
$c : a = (001) : (100)$	=	$82^0\ 7'$	$82^0\ 15'$
$q : m = (011) : (110)$	=	$53^0\ 57'$	$54^0\ 7'$
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	=	$62^0\ 0'$	$61^0\ 49'$

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe scheinbar ca. 30^0 geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche im spitzen Winkel β aus.

Thioschwefelsaures Baryum-Cadmium.

a) $2\,BaS_2O_3, CdS_2O_3 + 8aq.$

Digerirt man 1 Molekül Cadmiumsulfat in wässeriger Lösung mit 2 Molekülen Baryumthiosulfat, so bemerkt man nach einigen Tagen in dem abgeschiedenen schwefelsauren Baryum kleine, schwach gelblich gefärbte Nadeln. Da es schwierig ist, dieselben durch Abschlämmen rein zu erhalten, so zieht man die Masse mit heissem Wasser aus und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Doppelsalz, da es schwer löslich ist, in Gestalt feiner, gelblicher Nadeln ab.

Ber. für $2\,BaS_2O_3, CdS_2O_3 + 8\,aq$			Gefunden		
$2\,BaO$	306	35.33	35.22	—	pCt.
CdO	128	14.78	14.71	—	»
$3\,S_2O_2$	288	33.26	33.16	33.43	»
$8\,aq$	144	16.63	—	—	»
	866	100.00			

Krystallsystem: asymmetrisch.

a : b : c = 0.9871 : 1 : 0.8595.

A = 79° 30′	α = 80° 15′
B = 94° 15′	β = 91° 37′
C = 57° 37′	λ = 57° 50′

Beobachtete Formen:

$$a = \left\{100\right\} \infty \bar{P} \infty, \; b = \left\{010\right\} \infty \breve{P} \infty, \; c = \left\{001\right\} 0P,$$

$$s = \left\{101\right\} \bar{P}' \infty \text{ und } m = \left\{110\right\} \infty P',.$$

Die schwach gelblich gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis 6 mm lang und $^1/_4$ mm dick. Von den Endflächen ist in der Regel nur das Makrodoma vorhanden, die Basis konnte nur ganz vereinzelt aufgefunden werden. Die Flächen der Prismenzone sind ausnahmslos gestreift und geben daher mehrfache Bilder, so dass die Bestimmungen der betreffenden Winkel, namentlich aber des Prismenwinkels, um mehrere Grade schwanken. Die Individuen sind vielfach Zwillinge nach dem Hemiprisma.

		Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001)	=	85° 45′	—
a : b = (100) : (0$\bar{1}$0)	=	79° 30′	—
b : c = (0$\bar{1}$0) : (001)	=	57° 37′	—
a : s = (100) : (101)	=	48° 53′	—
b : s = (0$\bar{1}$0) : (101)	=	58° 51′	59° 3′
m : c = ($\bar{1}\bar{1}$0) : (001)	=	66° 34′	—
b : m = (010) : (110)	=	42°—46°	45° 1′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

b) $3BaS_2O_3, CdS_2O_3 + 8\,aq$

Versetzt man die vorhin erwähnte, vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit mit Alkohol, löst das niederfallende Krystallmehl in heissem Wasser auf und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so bilden sich kleine, gelbliche Tafeln oder Blättchen, die ebenfalls schwierig in kaltem Wasser löslich sind.

Ber. für $3BaS_2O_3, CdS_2O_3 + 8aq$			Gefunden
$3BaO$	459	41.17	41.46 pCt.
CdO	128	11.48	11.40 »
$4S_2O_2$	384	34.44	34.33 »
$8aq$	144	12.91	— »
	1115	100.00	

Krystallsystem: asymmetrisch.

$a : b : c = 0.6997 : 1 : 0.6441.$

$A = 94^0\ 8'$	$\alpha = 94^0\ 18'$
$B = 90^0\ 30'$	$\beta = 91^0\ 18'$
$C = 79^0\ 15'$	$\gamma = 79^0\ 11'$

Beobachtete Formen:

$b = \{010\}\ \infty \breve{P}\ \infty$, $a = \{100\}\ \infty \bar{P}\ \infty$, $c = \{001\}\ 0P$,

$m = \{100\}\ \infty P'$,, $s = \{101\}'\bar{P}'\infty$, $r = \{\bar{1}01\}$,$\bar{P}$,∞.

Die schwach gelblich gefärbten Krystalle sind dünn tafelförmig nach dem Brachypinakoïd b und bis 2 mm lang bezw. breit und $^1/_4$ mm dick.

Von den Randflächen herrschen Makropinakoïd und das vordere Makrodoma vor, während die Basis nur ganz untergeordnet auftritt. Das Prisma ist in der Regel von geringer Ausdehnung, ebenso das hintere Makrodoma.

		Beobachtet	Berechnet
$a : b = (100) : (0\bar{1}0)$	=	$79^0\ 15'$	—
$a : c = (100) : (001)$	=	$89^0\ 30'$	—
$b : c = (010) : (001)$	=	$85^0\ 52'$	—
$b : m = (010) : (110)$	=	$62^0\ 20'$	—
$a : s = (100) : (101)$	=	$46^0\ 40'$	—
$b : s = (0\bar{1}0) : (101)$	=	$85^0\ 43'$	$85^0\ 44'$
$m : c = (110) : (001)$	=	—	$86^0\ 56'$
$m : s = (110) : (101)$	=	$54^0\ 59'$	$55^0\ 9'$
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	=	$47^0\ 10'$	$47^0\ 9'$
$b : r = (010) : (\bar{1}01)$	=	ca. $79^1/_2{}^0$	$79^0\ 20'$
$m : r = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}01)$	=	—	$60^0\ 17'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoïd.

Thioschwefelsaures Strontium-Cadmium.

Aus der concentrirten Lösung von 4 Molekülen Strontiumthiosulfat und 1 Molekül essigsaurem Cadmium fällt Alkohol eine schwach gelbliche Flüssigkeit. Dieselbe liefert beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure gelblich gefärbte, dick tafelförmige Gebilde, welche nie allseitig ausgebildet, meist mit einander verwachsen sind und derartig gekrümmte und geknickte Flächen besitzen, dass eine krystallographische Untersuchung nicht möglich ist. Die Analyse führte zur Formel: $3SrS_2O_3, CdS_2O_3 + 10aq$.

	Berechnet für $3SrS_2O_3$, CdS_2O_3 + 10 aq		Gefunden
3SrO	312	31.07	30.77 pCt.
CdO	128	12.75	12.62 »
$4S_2O_2$	384	38.25	37.98 »
10 aq	180	17.93	— »
	1004	100.00	

Das Salz verliert über Schwefelsäure leicht 5 Moleküle Wasser, nach sehr langem Stehen noch weitere 2 Moleküle.

Ein krystallisirendes thioschwefelsaures Calcium-Cadmium war nicht darstellbar. Aus den Mischungen von essigsaurer Cadmium- und thioschwefelsaurer Calciumlösung fällt Alkohol gelbliche, ölige Flüssigkeiten, die im Exsiccator über Schwefelsäure zu gummiartigen Massen gestehen.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Juni 1890, 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 23. Juni 1890.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Reese, C., Berlin;
Chapmann, Frl. Mary, Boston, Mass., U. S. A.;
Mar, F. W., New Haven, Conn., U. S. A.;
Rupp, William, New York;
Rosell, Dr. Y., St. Petersburg;
Neuwirth, A., Camner, J., } Genève;
Cutter, Prof. W. P., Logan, Utah;
Caro, N., Charlottenburg;
Landau, S., Michaelis, L., Strohbach, G., Bergmann, Dr. Emil, } Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Eliasberg, Dr. P., Polytechnikum, Karlsruhe (durch C. Engler und P. Friedlaender);
Frankfurt, S., Poltzer, A., } chem. Labor. d. Polytechnik., Zürich (durch A. Hantzsch und H. Goldschmidt);
Haase, Emil, Diery, Herm., } chem. Labor. d. techn. Hochschule, Darmstadt (durch W. Staedel und A. Kolb);
Schönbrodt, Dr. R., Steinweg 18, Tambach, Rudolf, Mittelstr. 16, } Halle a. d. S. (durch J. Volhard und H. Erdmann);
Rheindorf, Th., Univ.-Labor., Göttingen (durch O. Wallach und Fr. Heusler);

Schmidt, Carl, Invalidenstrasse 103 III l.,
Wolff, Paul, Kronprinzenufer 5,
Ohlendorff, Walter von, Mittelstr. 32 III,
} Berlin (durch H. Landolt und W. Markwald);

Büttgenbach, Franz, Apotheker, Anklamerstr. 5, Berlin (durch A. Pinner und Ferd. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von C. Hell. 67. Lfrg. (Rosterit — Ryakolith). Braunschweig 1890.

653. v. Lippmann, Edmund, O. Geschichte des Zuckers, seiner Darstellung und Verwendung seit den ältesten Zeiten bis zum Beginne der Rübenzuckerfabrication. Leipzig 1890.

Nach Erledigung der geschäftlichen Aufgaben des Abends begrüsst der Vorsitzende die beiden auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, die Herren E. Fischer aus Würzburg und L. Knorr aus Jena, und bittet den ersteren, die der Gesellschaft versprochene Vorlesung über Zuckersynthesen zu halten.

Am Schlusse des mit rauschendem Beifall aufgenommenen Vortrags dankt der Vorsitzende Herrn E. Fischer für den grossen Dienst, welchen er der Gesellschaft geleistet habe, indem er, der Bitte des Vorstandes entsprechend, nach Berlin gekommen sei, um den Mitgliedern die Ergebnisse seiner denkwürdigen Untersuchungen im Zusammenhange darzulegen. Er glaube im Sinne der zahlreich Versammelten zu sein, wenn er Hrn. Fischer Glück wünsche, nicht nur zu den hochwichtigen Ergebnissen seiner mit ebenso grosser Ausdauer als seltenem Scharfsinn ausgeführten Arbeit, sondern auch zu der überaus klaren und eleganten Form, in welcher er dieselben vorgetragen habe.

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

Mittheilungen.

269. S. Gabriel: Synthese der Homopiperidinsäure und der Piperidinsäure.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXXII; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juni vom Verfasser.)

Durch Oxydation und darauf folgende Spaltung mit Salzsäure hat C. Schotten aus Säurederivaten des Piperidins, $C_5H_{10}:NH$, zwei Säuren, die Homopiperidinsäure, $C_5H_{11}NO_2$, und die Piperidinsäure, $C_4H_9NO_2$, erhalten. Erstere[1]) entsteht, wenn man Benzoylpiperidin, $C_5H_{10}:N.COC_6H_5$, mit Chamäleon zu der Säure $C_5H_{10}O_2:NCOC_6H_5$ oxydirt und das Oxydationsproduct mit Salzsäure erhitzt, wobei neben Benzoësäure das Chlorhydrat der Homopiperidinsäure, $C_5H_{11}NO_2.HCl$, gewonnen wird. Um Piperidinsäure[2]) zu erhalten führt man Piperylurethan, $C_5H_{10}NCO_2C_2H_5$ mittelst Salpetersäure in $C_4H_8O_2NCO_2C_2H_5$ über, welches beim Erhitzen mit Salzsäure in Chloräthyl, Kohlensäure und salzsaure Piperidinsäure, $C_4H_9NO_2.HCl$, zerfällt.

Die Constitution der Piperidinsäure war bisher unbekannt; sie wird durch die weiter unten mitgetheilten Versuche aufgeklärt.

Dagegen hat sich die Homopiperidinsäure bereits durch die von Schotten ausgeführten Untersuchungen unzweifelhaft als δ-Amidovaleriansäure[3]), $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ ausgewiesen; zu demselben Ergebniss führen die in den nachfolgenden Zeilen beschriebenen synthetischen Versuche.

Homopiperidinsäure (δ-Amidovaleriansäure).

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung benutzte ich γ-Brompropylphtalimid, $C_6H_4O_2:NCH_2.CH_2.CH_2Br$, und Natriummalonester in der Erwartung, dass sie sich nach der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NCH_2CH_2CH_2Br + NaCH{<}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5} = NaBr +$$

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NCH_2CH_2CH_2CH{<}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5}$$

Phtalimidopropylmalonester

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2545; XXI, 2238.
[2]) Diese Berichte XVI, 643.
[3]) Diese Berichte XXI, 2235.

umsetzen würden. Diese Reaction vollzieht sich in der That unter folgenden Bedingungen.

1.1 g Natrium wird in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, der entstandene Brei mit etwa 15 g Malonsäureäthylester versetzt und in die heisse, klare Flüssigkeit 10 g Brompropylphtalimid eingeschüttet. Die anfangs klare Lösung trübt sich während des Erhitzens sehr bald unter Abscheidung von Bromkalium. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler bläst man mit Wasserdampf den Alkohol und den unveränderten Malonester ab. Im Kolben verbleibt ein schweres Oel, welches man abhebt oder mit Aether auszieht; es erstarrt beim Stehen zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche sich nicht in Wasser, schwer in Ligroïn und äusserst leicht in den übrigen üblichen Lösungsmitteln auflöst. Zur Reinigung wird die Substanz mit 20—30 Theilen Ligroïn wiederholt ausgekocht, wobei sie sich grösstentheils löst; die abgegossene Lösung trübt sich beim Erkalten und scheidet beim Stehen über Nacht farblose, glasglänzende, derbe Krystalle ab, welche bei 46—48° schmelzen. Die Analyse derselben ergab folgende Werthe:

Ber. für $C_{18}H_{21}NO_5$		Gefunden
C	62.25	62.70 pCt.
H	6.05	6.40 »
N	4.04	4.46 »,

aus denen hervorgeht, dass der erwartete

γ-Phtalimidopropylmalonester,

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}NCH_2CH_2CH_2CH{<}\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5,\end{matrix}$$

vorliegt.

Hr. Dr. A. Fock, Privatdocent an der hiesigen Universität, theilt mir über die Krystallform der Verbindung Folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 3.2601:1.6444.$$

$$\beta = 81^0\ 4'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\,\infty P\infty,\ c = \{001\}\,0P,\ q = \{011\}\,P\infty,\ m = \{110\}\,\infty P \text{ und}$$

$$r = \{\bar{1}01\}\,+P\infty.$$

Die farblosen Krystalle sind dick tafelförmig nach dem Orthopinakoïd und bis $2^1/_2$ mm breit bezw. lang und 1 mm dick. Von den Querflächen herrscht neben dem Orthopinakoïd das Hemidoma vor, während die Basis nur selten und ganz untergeordnet erscheint. Auch das Prisma tritt nicht regelmässig auf und ist stets von geringer Ausdehnung. Die Querflächen, besonders aber das Orthopinakoïd, sind vielfach geknickt und geben schlechte Bilder.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(\bar{1}10)$	$= 34^0\ 30'$	—
$q:q = (011):(01\bar{1})$	$= 63^0\ 14'$	—
$q:m = (011):(1\bar{1}0)$	$= 33^0\ 8'$	—
$q:m = (011):(\bar{1}10)$	$= 37^0\ 59'$	$37^0\ 54'$
$q:a = (011):(100)$	$= 85^1/_3{}^0$	$85^0\ 20'$
$c:a = (001):(100)$	$=$ ca. 81^0	$81^0\ 4'$
$c:m = (001):(1\bar{1}0)$	$=$ » 87^0	$87^0\ 22'$
$m:r = (\bar{1}10):(\bar{1}01)$	$= 84^0\ 15'$	$84^0\ 20'$
$q:r = (011):(\bar{1}01)$	$= 62^0\ 29'$	$62^0\ 32'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoïd a.

In Uebereinstimmung mit der angegebenen Constitution ist die Zersetzung, welche der neue Körper bei der Behandlung mit Säuren erleidet, denn er zerfällt gemäss folgender Gleichung:

$$C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : (CO_2C_2H_5)_2 + 2H_2O + 2HCl$$
$$= C_6H_4(CO_2H)_2 + 2C_2H_5Cl + CO_2 + NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H.$$

(Phtalsäure) (δ-Amidovaleriansäure).

Erhitzt man nämlich 5 g des Esters mit 25 ccm reiner Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13 3 Stunden lang auf 180—190° und lässt dann erkalten, so entweicht beim Oeffnen des Digestionsrohres reichlich Chloräthyl und Kohlensäure und erstarrt der flüssige Rohrinhalt zu einem Krystallbrei von Phtalsäure.

Letztere wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen; die vereinigten Filtrate geben beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Syrup, welcher beim Erkalten zu einer faserigen, etwas hygroskopischen Krystallmasse erstarrt und ein leicht lösliches Chlorhydrat darstellt.

Dass in letzterem das salzsaure Salz der δ-Amidovaleriansäure vorlag, wurde auf verschiedenen Wegen erwiesen.

Einerseits verwandelte man einen Theil des Salzes nach der von Schotten[1]) angegebenen Methode mittelst Natronlauge und Benzoylchlorid in Benzoyl-δ-amidovaleriansäure, welche genau den angegebenen Schmelzpunkt von 94° zeigte.

Die Hauptmenge des Salzes wurde mittelst Silberoxyd u. s. w.[2]) in die freie Säure verwandelt und diese ohne weitere Reinigung der Destillation unterworfen, wobei zunächst Wasser und dann zwischen 253—255°

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2545; XXI, 2288.
[2]) Diese Berichte XXI, 2240.

Piperidon (Schotten's Oxypiperidin)

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

übergiug, welches beim Erkalten zu einer faserigen Krystallmasse vom Schmelzpunkt 39—40° erstarrte. Eine von Hrn. stud. Otto Seitz ausgeführte Analyse ergab:

Berechnet für C_5H_9NO	Gefunden
N 14.14	14.40 pCt.

Zum Ueberfluss führte man einen Theil des Piperidons durch Kochen mit Salzsäure in salzsaure δ-Amidovaleriansäure über, isolirte die letztere mittelst Silberoxyd und krystallisirte sie aus wasserhaltigem Alkohol um; sie schmolz nunmehr bei 154—156° (statt bei 157—158°) und ergab bei der Analyse:

Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$	Gefunden
N 11.97	12.09 pCt.

Hiernach ist es bewiesen, dass die auf dem geschilderten Wege erhaltene δ-Amidovaleriansäure mit der von Schotten aus dem Benzoylpiperidin erhaltenen durchaus identisch ist.

Piperidinsäure (γ-Amidobuttersäure).

Am Schluss der kürzlich erschienenen Notiz [1]) habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass sich γ-Amidobuttersäure mit der aus Piperidin erhältlichen Piperidinsäure identisch erweisen würde. Diese Vermuthung drängt sich auf, wenn man die Formeln von

Piperidin $CH_2<\begin{matrix}CH_2-NH\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$ und γ-Amidobuttersäure $CH_2<\begin{matrix}CH_2-NH_2\\ CH_2-CO_2H\end{matrix}$

mit einander vergleicht; sie wird zur Gewissheit durch die folgenden Beobachtungen.

Salzsaure Piperidinsäure wurde nach Maassgabe der Vorschrift von Schotten [2]) bereitet, indem man 10 Theile Piperylurethan in 20 ccm rauchende Salpetersäure eintröpfelte, die Lösung in Wasser goss, die entstandene Emulsion mit Benzol (statt mit Aether [3])) extrahirte, das ölige Extract mit circa 15 ccm Salzsäure auf 140° etwa 2 Stunden lang erhitzte und das Reactionsproduct auf dem Wasserbade eindampfte. Den erstarrten Syrup löst man in Wasser, kocht ihn mit Silbercarbonat, filtrirt, entsilbert das Filtrat mit Schwefel-

[1]) Diese Berichte XXII, 3339.

[2]) Diese Berichte XVI, 643.

[3]) Wenn man Flüssigkeiten, welche nitröse Gase enthalten, mit Aether extrahirt, tritt beim Verdunsten des Extractes bekanntlich leicht Selbstentzündung ein.

wasserstoff, dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein, setzt das mehrfache Volumen Holzgeist hinzu, filtrirt von Neuem, mischt Aether bis zur beginnenden Trübung hinzu und klärt wieder durch einige Tropfen Holzgeist. Werden nun einige Stäubchen γ-Amidobuttersäure eingeimpft, so scheidet sich über Nacht ein farbloses Krystallpulver ab, welches alle Eigenschaften der γ-Amidobuttersäure zeigt; denn es schmilzt bei 184° unter Schäumen, liefert ein leicht lösliches Platinsalz und giebt bei der Destillation ein Oel vom Siedepunkt 245° mit allen Eigenschaften des Pyrrolidons [1]).

Ich ergreife die Gelegenheit, noch einmal auf die

Darstellung der γ-Amidobuttersäure.

zurückzukommen, um einige Abänderungen mitzutheilen, welche die Ausbeute vergrössern und das Verfahren wesentlich erleichtern.

Wie bereits früher [2]) erwähnt, kann man zur Bereitung des γ-Cyanpropylphtalimids $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.CN$ sich entweder des γ-Chlorbutyronitrils (Henry) oder des γ-Brombutyronitrils bedienen. Bequemer ist es, die Chlorverbindung anzuwenden, da sie sich in besserer Ausbeute als der Bromkörper bereiten lässt, und zwar verfährt man zur

Darstellung des γ-Chlorbutyronitrils

zweckmässig wie folgt. Zu einer heissen Lösung von 80 g Cyankalium in 125 ccm Wasser giebt man 500 ccm heissen 96 procentigen Alkohol, versetzt die klare heisse Mischung mit 200 g Trimethylenchlorobromid und kocht das Ganze circa 1½ Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler. Darnach wird am absteigenden Kühler so lange weiter erhitzt, als noch Alkohol abdestillirt, welcher die gesammte Menge des unangegriffenen Chlorobromids mit sich führt. Den Rückstand im Kolben versetzt man zur Lösung des abgeschiedenen Kaliumsalzes mit Wasser, hebt die Oelschicht ab und destillirt sie nach dem Trocknen mit Chlorcalcium. Nach 2—3 maligem Fractioniren beträgt der zwischen 192—205° aufgefangene Antheil, welcher für vorliegende Zwecke genügend reines γ-Chlorbutyronitril (Siedepunkt 195—197°) darstellt, circa 67 g, d. h. 50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Aus dem höher siedenden Anthril (circa 20 g) werden etwa 12 g Trimethylencyanid $(CH_2)_3(CN)_2$ erhalten. — Zur

Gewinnung des γ-Cyanpropylphtalimids

werden äquimoleculare Mengen γ-Chlorbutyronitril und Phtalimidkalium etwa 1 Stunde lang auf 150—180° erhitzt und das Reactions-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3339.
[2]) Diese Berichte XXII, 3337.

product durch Auskochen mit Wasser vom Chlorkalium befreit. — Die Ueberführung des γ-Cyanpropylphtalimids in γ-Amidobuttersäure

lässt sich bequemer als durch Salzsäure in folgender Weise mittelst Schwefelsäure bewerkstelligen, wobei man die Anwendung des Silberoxydes umgeht. 100 g Cyanpropylphtalimid werden mit 100 ccm Vitriolöl etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. (Eine Probe dieser Lösung giebt nach Zusatz von Wasser beim Reiben mit dem Glasstabe schöne Krystalle, welche sich nicht in Ammoniak lösen und wahrscheinlich das dem Cyanid entsprechende Säureamid darstellen.) Die schwefelsaure Lösung wird nun mit 200 ccm Wasser vermischt und in einem Paraffinbade am Rückflusskühler zum lebhaften Kochen erhitzt. Die anfangs klare Lösung trübt sich dabei sehr bald unter Abscheidung eines braunen Oels, welches erst nach etwa 2stündigem Kochen völlig verschwunden ist, um einer reichlichen Abscheidung von Phtalsäure Platz zu machen. Nachdem man im Ganzen 3 Stunden lang gekocht hat, lässt man über Nacht erkalten, filtrirt die Phtalsäure ab, verdünnt das Filtrat und kocht es mit überschüssigem Baryumcarbonat, wobei zunächst die Schwefelsäure gebunden und alsdann das entstandene Ammoniak verjagt wird. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Mutterlauge lässt nach völligem Eindampfen auf dem Wasserbade einen bräunlichen, krystallinischen, halbflüssigen Rückstand von nicht völlig reiner γ-Amidobuttersäure, welche man entweder nach dem früher angegebenen Verfahren mittelst Holzgeist und Aether umkrystallisirt oder auch aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiren kann. Mit letzterem Lösungsmittel wurden erhalten als I. Anschuss 17 g, als II. Anschuss 9 g krystallisirte Amidobuttersäure; beim Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge verblieben 8 g öliger Rückstand aus welchem durch Destillation Pyrrolidon gewonnen werden konnte. Im Ganzen sind also 26 g krystallisirter Amidosäure, d. h. über 50 pCt. der Theorie (48 g) gewonnen worden.

Physiologische Wirkung des Pyrrolidons.

C. Schotten hat auf die merkwürdige Wandlung des physiologischen Verhaltens hingewiesen, welche beim Uebergang der δ-Amidovaleriansäure in ihr Anhydrid d. i. Piperidon (Oxypiperidin) eintritt. Die Amidosäure wirkt nämlich nicht toxisch, während das Oxypiperidin ein ziemlich heftiges und zwar ein Rückenmarks- oder Krampfgift [1]) ist. Derselbe Forscher hat nun

[1]) Diese Berichte XXI, 2243.

seiner Zeit auch die Ungiftigkeit [1]) der Piperidinsäure d. i. der γ-Amidobuttersäure festgestellt: es erschien deshalb von Interesse, auch die physiologische Wirkung des Anhydrids dieser Säure, d. i. des Pyrrolidons zu prüfen.

Ueber das Ergebniss dieser Versuche hat mir Hr. Privatdocent Dr. Schotten folgendes gütigst mitgetheilt:

»Die physiologische Wirkung des Pyrrolidons ist derjenigen des homologen Oxypiperidins ausserordentlich ähnlich. Beide Substanzen wirken in erster Linie auf das Rückenmark. Die Erscheinungen, welche sich nach subcutaner Injection bei Mäusen zeigen, sind fast dieselben. Bei Gaben von 0.05 und weniger, zeigt sich schon nach einigen Minuten Lähmung der hinteren Extremitäten bei steil in die Höhe gerichtetem Schwanz. Diese Erscheinung dauert mehrere Stunden an; tödtlich wirkt die angegebene Dosis nicht. Wählt man aber die Dosen grösser, bis zu 0,2, so treten zwar zunächst dieselben Erscheinungen auf, spätter gesellen sich dazu die heftigsten klonischen Krämpfe des ganzen Körpers, unter welchen das Thier zu Grunde geht.

Auch bei Fröschen besteht die Wirkung kleiner Dosen in tetanischen Krämpfen der hinteren Extremitäten, denen sich bei grösseren Dosen klonische Krämpfe des wie bei der Strychninvergiftung in Opisthotonus gestellten Körpers zugesellen.«

---

270. Robert Behrend und Ernst König: Ueber ein dimolecolares Isomeres des Benzaldoxims.

(Eingegangen am 21. Juni).

Vor einiger Zeit zeigten Behrend und Leuchs [2]), dass das β-Dibenzylhydroxylamin durch Oxydation glatt in den Benzylester des Isobenzaldoxims übergeführt wird. Inzwischen haben wir die Versuche, von den alkylirten Hydroxylaminen ausgehend, zu Derivaten der Aldoxime zu gelangen, weiter ausgedehnt und werden dieselben demnächst ausführlicher beschreiben. Vorläufig theilen wir nur die Ergebnisse der Oxydation des β-Benzylhydroxylamins in Kürze mit, da wir dabei zu einem Körper gelangt sind, welcher als Isomeres oder vielmehr Polymeres der Benzaldoxime und wegen seiner Beziehungen zu diesem Körper einiges Interesse beansprucht.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 644.

[2]) Diese Berichte XXII, 1433, und Ann. Chem. Pharm. 257, 222.

Die Darstellung der Verbindung gelingt am besten folgendermaassen:

Eine essigsaure Lösung von β-Benzylhydroxylamin wird mit etwas Aether überschichtet und unter tüchtigem Umschütteln mit einer Lösung von Kaliumbichromat (ein Atom Sauerstoff auf ein Molekül Benzylhydroxylamin) versetzt. Die Lösung färbt sich sofort grün und scheidet einen weissen krystallinischen Körper ab, welcher abfiltrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wird. Der ätherischen Schicht des Filtrates lässt sich durch Natronlauge eine nicht unbeträchtliche Menge Benzaldoxim entziehen, welches durch seine Reactionen, namentlich durch Ueberführung in Isobenzaldoxim, leicht identificirt werden kann. Ausserdem enthält der Aether noch indifferente Producte, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als allmählich theilweise krystallisirendes Oel zurückbleiben. Dieselben sind noch nicht weiter untersucht.

Der oben erwähnte krystallinische Körper entsteht bei Anwendung von rohem salzsaurem Benzylhydroxylamin in einer Menge, welche 40—50 pCt. der theoretisch möglichen entspricht. Man reinigt denselben durch Krystallisation aus heissem Eisessig oder aus Chloroform. In beiden Fällen erhält man prächtige prismatische oder tafelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 127—128° liegt. Die Analyse zeigt, dass ein Isomeres des Benzaldoxims vorliegt, dessen Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_7H_9NO + O = C_7H_7NO + H_2O.$$

Ber. für C_7H_7NO		Gefunden
C	69.42	69.24 pCt.
H	5.79	5.86 »
N	11.57	11.70 »

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, sehr leicht dagegen in Chloroform. Von dem Isobenzaldoxim, mit dem er den gleichen Schmelzpunkt besitzt, unterscheidet er sich vollständig durch Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform, Unlöslichkeit in Alkalien und Beständigkeit gegen Säuren. Man kann ihn mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure längere Zeit kochen, ohne dass irgend welche Veränderung stattfindet.

Dagegen wird die Verbindung durch Kochen mit Alkohol schnell und quantitativ in Benzaldoxim verwandelt. Aus dem letzteren wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung die berechnete Menge an salzsaurem Isobenzaldoxim gewonnen. Die Analyse des Salzes ergab 22.70 pCt. Chlor, während sich 22.54 pCt. berechnen. Das aus dem Salze durch Natriumcarbonat abgeschiedene Isobenzaldoxim zeigte alle für diesen Körper charakteristischen Eigenschaften. Beim Aufbewahren verwandelte es sich bald in öliges Benzaldoxim, welches seinerseits noch durch Spaltung in Hydroxyl-

amin — als Acetoxim nachgewiesen — und Benzaldehyd — durch Geruch und das bei 155—156° schmelzende Phenylhydrazon erkannt — identificirt wurde.

Uebergiesst man den feingepulverten Körper mit einer Lösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol und fügt die berechnete Menge Benzylchlorid hinzu, so scheidet sich unter freiwilliger Erwärmung Chlornatrium ab. Der Alkohol liefert beim Verdünnen mit Wasser eine fest-weiche Masse, aus der durch Krystallisation aus Aether und Petroläther 50 pCt. der berechneten Menge an benzylirtem Isobenzaldoxim vom Schmelzpunkt 81—82° isolirt werden können.

Ber. für $C_6H_5CH-N-C_7H_7$ (mit O) — Gefunden

N 6.64 — 6.75 pCt.

Daneben entsteht noch ein öliges Product, wahrscheinlich der Benzyläther des Benzaldoxims[1]).

Salze scheint der Körper nicht zu bilden; leitet man in die Chloroformlösung Salzsäuregas, so hinterbleibt beim Verdunsten ein salzsäurefreies, in Alkali unlösliches Oel, dessen Untersuchung noch ansteht.

Der Körper zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction sehr leicht und in ausgezeichneter Weise. Bei gelindem Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure tritt sofort intensive Rothviolettfärbung auf. Auf Zusatz von Kalilauge erhält man je nach der Concentration derselben eine grünlich-gelbe bis blau-grüne Lösung, die auf Zusatz von Wasser tief und rein blau wird. Ein vorheriger Uebergang des Körpers in Benzaldoxim oder Isobenzaldoxim ist ausgeschlossen, da diese Körper die Nitrosoreaction erst bei viel längerem und stärkerem Erwärmen und dann mit ganz anderer Nuance geben. Die Masse färbt sich tief orangeroth und wird auf Zusatz von Kalilauge veilchenblau, beim Verdünnen rothviolett.

Die beschriebenen Reactionen würden sich am einfachsten erklären, wenn man den Körper als Nitrosotoluol, $C_6H_5CH_2NO$, auffasste. Nun hat aber V. Meyer[2]) sehr wahrscheinlich gemacht, dass derartige wahre Nitrosoverbindungen überhaupt nicht existenzfähig sind. In der That ergiebt die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode, die Hr. Dr. Beckmann so freundlich war auszuführen, dass die Verbindung ein doppelt so grosses Molecularge wicht besitzt.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden	
242	in 0.56 pCt. Eisessiglösung	263
	» 1.25 » »	257.

[1]) Während des Druckes bestimmt identifizirt.

[2]) Diese Berichte XXI, 1292.

Darnach erscheint es am wahrscheinlichsten, dass ein dimolecularer Nitrosotoluol, $(C_7H_7)_2N_2O_2$, vorliegt.

Die Oxydation des Benzylhydroxylamins verläuft vielleicht in ihrer ersten Phase der von Beckmann[1]) beobachteten Bildung des Azobenzenylhyperoxydes aus Benzaldoxim analog.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2NHOH \\ C_6H_5CH_2NHOH \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5CH_2NHO \\ | \\ C_6H_5CH_2NHO \end{matrix} + H_2O,$$

während bei weiterer Einwirkung auch die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome oxydirt werden, so dass die Verbindung

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2-N-O \\ \quad\quad\quad | \quad | \\ C_6H_5CH_2-N-O \end{matrix}$$

entsteht.

Jedenfalls dürfte der Körper die dimolecularе Nitrosogruppe enthalten, wenn man sich auch über deren Constitution eine andere Vorstellung machen will. Bei dieser Annahme ist es leicht begreiflich, dass der Körper so leicht in Benzaldoxim bezw. Derivate des Isobenzaldoxims übergeht, da ja überall da, wo wir die Entstehung wahrer Nitrosoverbindungen erwarten sollten, die Isonitrosoverbindungen entstehen. Verständlich ist ferner, dass der Körper so leicht und schön die Nitrosoreaction giebt, dass er in Alkali unlöslich ist und mit Säuren keine Salze bildet, sowie dass wässerige Mineralsäuren ihn nicht verändern.

Es scheint darnach, als ob wahre Nitrosoverbindungen doch existenzfähig sind, wenn nur ihre Bildung in der Art erfolgt, dass sofort die dimoleculare Verbindung entsteht.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle kurz auf eine in etwas gereiztem Tone gehaltene Abhandlung des Hrn. Willgerodt[2]) einzugehen. Herr Willgerodt macht es mir in derselben zum Vorwurf, dass ich in meiner Abhandlung über die Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen[3]) seine Arbeit über Hydrazine[4]) in welcher er das Stickstoffatom als Doppeltetraëder darstellt, nicht besonders erwähnt habe. Da ich die Arbeit von Hantzsch und Werner[5]) citire, könne mir seine, Willgerodt's, Mittheilung nicht unbekannt geblieben sein.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1588.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 41, 526.
[3]) Diese Berichte XXIII, 454.
[4]) Journ. für prakt. Chem. 37, 449.
[5]) Diese Berichte XXIII, 11.

Ich bemerke dazu, dass ich eben, weil ich auf jene Abhandlung von Hantzsch und Werner, welche eine Uebersicht über die bisherigen Speculationen über die räumliche Natur des Stickstoffatoms enthält, verweisen konnte, es nicht für nöthig gehalten habe, die Abhandlung des Hrn. Willgerodt nochmals besonders anzuführen. Freilich hat sich Hr. Willgerodt auch durch die seinen Ansichten von Hantzsch und Werner zu Theil gewordene Würdigung nicht befriedigt erklärt. Bezüglich dieses Punktes verweise ich auf die Antwort von Hantzsch und Werner [1]).

Da übrigens, worauf J. Wagner [2]) hinweist, van't Hoff bereits 1881 [3]) eine Vorstellung über die Natur der Ammoniakderivate ausgesprochen hat, welche sowohl die meinigen wie diejenigen von Willgerodt und Hantzsch und Werner umfasst, so ist selbstverständlich jeder weitere Prioritätsstreit gegenstandslos.

Aber auch abgesehen davon scheint mir Hr. Willgerodt zu Prioritätsreclamationen um so weniger Ursache zu haben, als er im zweiten Theile seiner Abhandlung meine, oder vielmehr van't Hoff's, Ansicht, dass das Ammoniakmolekül einen von vornherein festliegenden positiven und negativen Pol besitzt, als unrichtig nachzuweisen versucht. Dass es mir auf diesen Punkt zunächst einzig und allein ankam, ist in meiner Abhandlung deutlich ausgesprochen.

Die Art, in der Hr. Willgerodt diesen Beweis führt, indem er nämlich aus meinen Ansichten Folgerungen für den Phosphor und das Arsen zieht, die er dann als unhaltbar nachweist, kann ich allerdings nicht als zulänglich anerkennen.

Die Frage nach dem sogenannten elektrochemischen Charakter der einzelnen Atome und gar der einzelnen Valenzen gehört jedenfalls zu den complicirtesten und dunkelsten Problemen.

Es fragt sich zunächst, ob wir die Kräfte der Affinität mit den elektrischen identificiren dürfen. Es handelt sich hier um eine Art der Energie, welche leicht in elektrische umgesetzt werden kann, aber daraus folgt nicht die Identität dieser Energien. Viele Forscher fassen in der That die Affinität als eine durch Form und Bewegung der Atome modificirte Aeusserung der allgemeinen Gravitation auf. Es wäre daher, um die chemische und elektrische Energie völlig auseinander zu halten, zweckmässig, für die chemischen Kräfte statt der Ausdrücke positiv und negativ andere minder missverständliche Bezeichnungen einzuführen. Vorläufig mögen aber die letzteren, weil einmal eingebürgert, beibehalten werden. — Die Annahme positiver und negativer Kräfte ist sowohl auf chemischem wie elektrischem

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1244.
[2]) Chem. Centralbl. 1890, 660.
[3]) Ansichten über die organische Chemie, I, 80.

Gebiete eine zur Zeit unentbehrliche Hülfsvorstellung, um uns die Wirkungen der betreffenden Energien anschaulich zu machen und dürfte vielleicht später durch Annahme von Bewegungsenergien zu ersetzen sein. Dass wir durch die Annahme positiver und negativer chemischer Kräfte auch den Zusammenhalt vollkommen gleichartiger Radikale, z. B. der Methylgruppen im Aethan, erklären können, haben V. Meyer und Riecke [1]) gezeigt, mit deren Ansichten die hier entwickelten überhaupt in manchen Punkten zusammenfallen.

Wir können uns nun die Vorstellung machen, dass jedes Atom, in freiem Zustande gedacht, eine gewisse Summe chemischer Energie besitzt, welche in Gestalt positiver und negativer Kräfte auf die einzelnen Valenzen des Atoms vertheilt sind. Die Anzahl der Punkte, an denen eine besondere Anhäufung positiver oder negativer Kraft möglich ist, sodass an diesen Stellen die chemische Bindung anderer Atome stattfinden kann, ist wesentlich von der Natur der einzelnen Atome abhängig, sie äussert sich in der nur innerhalb gewisser Grenzen schwankenden Werthigkeit der Atome. Die Art der Vertheilung der Kräfte über diese einzelnen Punkte ist in viel höherem Maasse durch die Natur der mit dem betreffenden Atom verbundenen anderen Atome oder Radikale bedingt. Bei der Vereinigung verschiedener Atome geht ferner ein Theil der chemischen Energie überhaupt verloren, indem er in elektrische oder thermische Energie umgesetzt wird.

Ein Theil der Energie findet sich weiter nicht an den besonderen Bindepunkten der Atome, wenn ich mich so ausdrücken darf, angehäuft, sondern ist über das Atom in der Art vertheilt, dass dasselbe zwar unter den herrschenden Umständen kein anderes Atom mehr fest binden kann, wohl aber noch eine Anziehungskraft auf Atome entgegengesetzten Charakters auszuüben vermag. Dadurch würden die richtenden Kräfte erklärt werden, welche nach Wislicenus und V. Meyer die bezüglich ihrer Valenz gesättigten Atome auf die Kohlenstoffsysteme ausüben, mit denen sie verbunden sind.

Festzuhalten bleibt jedenfalls, dass die Vertheilung der chemischen Kräfte der Atome ganz wesentlich und in noch wenig gekannter Art bedingt ist durch die Natur der mit ihnen verbundenen anderen Atome.

Diese Vertheilung mag in den analogen Verbindungen des Stickstoffs, des Phosphors und des Arsens schon eine bedeutend abweichende sein. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, verweise ich nur auf die merkwürdige Thatsache, dass der Phosphor und das Antimon 5 Atome Chlor, Stickstoff, Arsen und Wismuth nur deren 3 zu binden ver-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 946.

mögen. Hieraus ergiebt sich nun die Unzulänglichkeit der Willgerodt'schen Beweisführung von selbst.

Noch weniger ist man aber genöthigt bei verschiedenen Verbindungen desselben Atoms in dem letzteren immer dieselbe Vertheilung der chemischen Verwandtschaftskräfte anzunehmen. Dieselbe wird eine ganz andere sein im Chlorammonium und in der Salpetersäure, abgesehen davon, dass bei der Bildung dieser Körper ganz verschiedene Mengen chemischer Energie in elektrische oder thermische verwandelt werden.

Ich habe deshalb meine Betrachtungen zunächst absichtlich auf das Ammoniak und seine nächsten Derivate beschränkt. Hier liegt die Thatsache vor, dass das Ammoniak ein positives und ein negatives Radikal zu binden vermag, es fragt sich nur, ob wir annehmen dürfen, dass die Punkte, in denen die Bindung derselben stattfindet, von vornherein festliegen.

Ich gebe gern zu, dass die Annahme gewagt ist; sie ist auch nicht nöthig zur Erklärung der Isomeriefälle bei den Oximen, da ja auch andere Vorstellungen dieselben zu erklären vermögen und wir würden uns sogar ohne Schaden mit der einfachen Constatirung der geringen Anzahl dieser Isomeriefälle begnügen können, bis ein reichlicheres thatsächliches Material vorliegt. Ich bin daher weit entfernt, meine Ansichten denen von Auwers und V. Meyer, sowie Hantzsch und Werner als besser entgegenzustellen, ich möchte dieselben nur als ebenfalls der Erwägung werth jenen anreihen. Gerade weil die Frage nach dem Wesen der chemischen Affinität ein so hervorragendes Interesse besitzt, halte ich es für berechtigt, dieselbe, wo es irgend möglich ist, in die Betrachtung hineinzuziehen. Vielleicht wird dadurch wenigstens eine präcisere Fassung mancher Fragen angebahnt, abgesehen von dem heuristischen Werth, den man von einer derartigen Auffassungsweise erwarten kann.

R. Behrend.

Leipzig, den 20. Juni 1890.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

271. A. Ladenburg: Ueber die Umwandlung des Tropidins in Tropin.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Das im Titel genannte Problem beschäftigt mich neben anderen Arbeiten, seit ich vor etwa 10 Jahren das Tropidin dargestellt habe. Doch waren diese Versuche bisher immer erfolglos.

Neuerdings habe ich aber durch Behandlung mit Bromwasserstoff bei niederer Temperatur eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base erhalten, die sich durch diese Eigenschaft von dem Tropidin trennen lässt, deren Platinsalz gut krystallisirt und bei der Analyse die auf Tropinplatin stimmenden Werthe gab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.40	28.08 pCt.

Doch entstehen immer nur verhältnissmässig kleine Mengen dieses Körpers, während das meiste Tropidin wiedergewonnen wird. Um entscheiden zu können, ob die erhaltene Base Tropin oder eine damit isomere Verbindung sei, arbeitete ich bei höherer Temperatur, wo auch die Ausbeute an mit Wasserdampf nicht flüchtiger Base beträchtlich besser war. Ich hoffte nun durch Feststellung des Siedepunktes der synthetischen Base über ihre Natur ins Klare zu kommen, allein bei dem betr. Versuch zeigte es sich, dass die Base nicht bei constanter Temperatur destillirte und sich sogar dabei zersetzte, so dass es nicht mehr gelang, aus dem Destillat Tropinplatin zu isoliren. Wahrscheinlich war das Product noch bromhaltig. Als nun bei einem weiteren Versuch dasselbe durch Silberoxyd entbromt war, erhielt ich eine starke Base, die durch Behandlung mit Tropasäure und Salzsäure eine Lösung lieferte, welche die Reactionen des Atropins, namentlich auch dessen mydriatische Wirkung zeigte. Immerhin halte ich es noch nicht für erwiesen, dass die aus dem Tropidin gewonnene Base Tropin gewesen ist, da sie auch isomer damit, event. Metatropin sein kann.

Auch würde ich diese unvollständigen Versuche, die nur einen Abschnitt aus einer grösseren Versuchsreihe bilden, hier nicht mitgetheilt haben, wenn nicht auch von anderer Seite dieser Gegenstand, der doch zweifellos in mein Arbeitsgebiet gehört, in Angriff genommen wäre [1]) und ich mir das Recht wahren wollte, diese Versuche ungestört fortzusetzen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich mir auch hinsichtlich der Constitution des Tropins eine Bemerkung erlauben. Noch immer halte

---

[1]) vergl. Einhorn, diese Berichte XXIII, 1338.

ich an der früher von mir gegebenen Formel $C_5H_7(CH_2CH_2OH)NCH_3$ fest, doch habe ich auch das Schema $C_5H_7(CHOHCH_3)NCH_3$ in Betracht gezogen, so dass dem Metatropin die erste Formel zukäme, wofür auch sein höherer Siedepunkt spricht. Dagegen stimmt mit der anderen Auffassung die Umwandlung von Tropin in Metatropin besser überein.

Breslau, den 19. Juni 1890.

272. Eug. Lellmann und Harald Boye: Ueber intramoleculare Umsetzung einer Diazosalzgruppe mit einem Phenolrest.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor wenigen Wochen haben wir gezeigt [1]), wie gewisse Farbstoffe, nämlich die vom Tetrahydrochinolin derivirenden Indamine, durch intramoleculare Reduction entfärbt werden, indem der hierzu erforderliche Wasserstoff aus einer anderen Gegend des Moleküls zur chromophoren Gruppe hinwandert. Die Beobachtung dieser Entfärbungserscheinung brachte uns auf den Gedanken, ob es nicht andererseits ermöglicht werden könnte, einen Farbstoff zu erzeugen, indem man in einem und demselben Molekül die zur Bildung des chromophoren Atomcomplexes erforderlichen Gruppen aufspeicherte, die sonst in verschiedenen Molekülen enthalten zu sein pflegen. Es ist nun in der That gelungen, die hierzu erforderlichen Bedingungen aufzufinden, und es soll im Nachfolgenden die Bildung eines Azofarbstoffes durch intramoleculare Einwirkung einer Diazosalzgruppe auf einen Phenolrest beschrieben werden.

Lässt man in alkoholischer Lösung ein Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid auf zwei Moleküle Monoäthylmetaamidophenol [2]) auf dem Wasserbade einige Stunden einwirken und destillirt hierauf den Alkohol

[1]) Diese Berichte XXIII, 1374.

[2]) Wir sind der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik für gütige Unterstützung mit einem Präparat dieser Verbindung zu Danke verpflichtet.

ab, so hinterbleibt ein dunkles, sehr dickflüssiges Oel, welches wiederholt mit Wasser zur Aufnahme des entstandenen salzsauren Aethylamidophenols geschüttelt wurde. Behandelt man das Product unter fortgesetztem Kneten nun mit verdünnter Salzsäure, so zerfällt es allmählich zu einem hellgrauen krystallinischen Pulver, dem, seiner Bildungsweise und der gleich zu schildernden Reduction nach zu urtheilen, die Bezeichnung salzsaures *o*-Nitrobenzyläthylmetaamidophenol, $C_6H_4OH.N<^{C_2H_5}_{CH_2C_6H_4NO_2}.HCl$ zukommt. Die Verbindung lässt sich aus heisser Salzsäure umkrystallisiren; im übrigen wurde sie nicht weiter untersucht, sondern sogleich der Amidirung unterworfen. Um diese auszuführen, lösten wir das Chlorhydrat in concentrirter Salzsäure, setzten etwas mehr als die berechnete Menge Zinnchlorür hinzu und liessen die Flüssigkeit einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sodann erwärmten wir noch einige Stunden im Wasserbade und verjagten schliesslich den grössten Theil der Salzsäure. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser gossen wir die gekühlte Lösung in kaltes Schwefelammon und beobachteten hierbei die Abscheidung einer neuen Base in kleinen, fast farblosen, glänzenden Blättchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 145° schmolzen. Diese Verbindung ist, wie die nachstehende Stickstoffbestimmung zeigt, das erwartete *o*-Amidobenzyläthylmetaamidophenol von der Formel

$$C_6H_4OH.N<^{C_2H_5}_{CH_2C_6H_4NH_2}.$$

0.4000 g lieferten 40.2 ccm Stickstoff bei 16° und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11.57	11.46 pCt.

Löst man diese Amidobase in viel verdünnter Salzsäure (1 Volumen concentrirte auf 2 Volumen Wasser) und giebt zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit die einem Molekül entsprechende Menge Natriumnitrit, so tritt alsbald eine intensive Braunfärbung der Lösung ein. Nach 24stündigem Stehen wurde der Farbstoff mit Natriumacetat in braunen Flocken ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet, wobei er sich in ein dunkelbraunes, grünglänzendes Pulver verwandelte. Die von Hrn. Arnold ausgeführte Analyse ergab, dass gleiche Moleküle der Base und salpetriger Säure unter Austritt von Wasser auf einander gewirkt hatten:

$$C_{15}H_{18}ON_2 + NO_2H = C_{15}H_{15}ON_3 + 2H_2O.$$

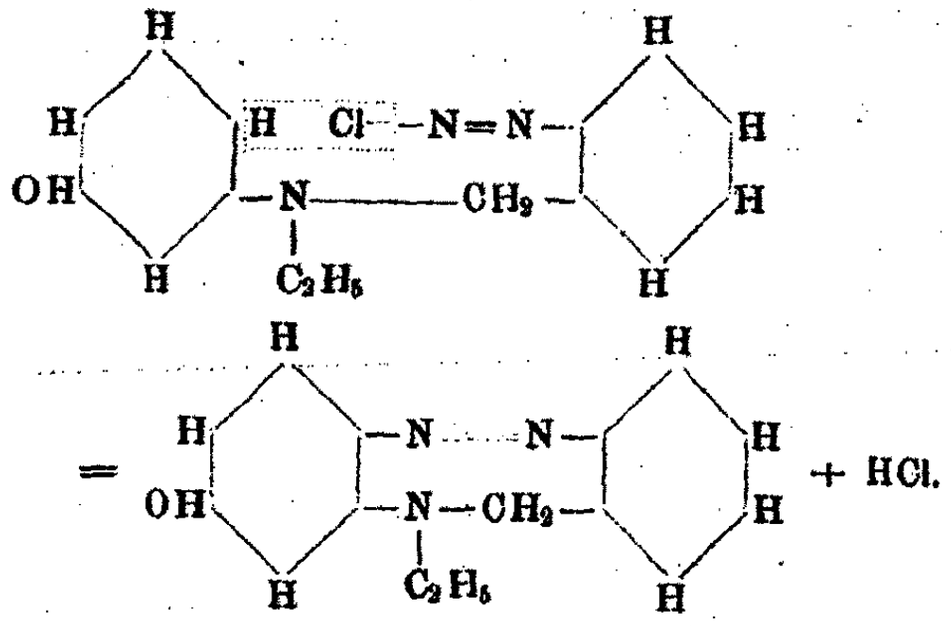
0.1570 g lieferten 0.4065 g Kohlendioxyd und 0.0795 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	71.14	70.78 pCt.
H	5.93	5.63 »

Der Vorgang muss wohl so interpretirt werden, dass die salpetrige Säure mit dem salzsauren *o*-Amidobenzyläthylmetaamidophenol zuerst das Diazochlorid

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\N\end{matrix}<\begin{matrix}CH_2C_6H_4NNCl\\C_2H_5\end{matrix}$$

erzeugte, welches sich dann unter Austritt von Salzsäure in folgenden Azofarbstoff verwandelte:



In dem Diazochlorid lagen die Verhältnisse für eine derartige Ringbildung insofern günstig, als einmal die Gruppe N=NCl in der Parastellung zum Hydroxyl eingreifen konnte, und ferner da die beiden verbindenden Atomgruppen

$$-N=N- \text{ und } -N(C_2H_5)-CH_2-$$

in beiden aromatischen Kernen zu einander die Orthobeziehung einnehmen konnten. Die Verbindung enthält demnach einen achtgliederigen, aus fünf Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen bestehenden Ring. Als Bezeichnung des Körpers mögen die Namen Azobenzyläthylamidophenol oder Azooxyäthylbenzylanilin dienen.

Die Verbindung verhält sich gegen die Faser ganz wie ein Azofarbstoff und erzeugt auf Seide einen gelbbraunen Ton, der von Säuren und Alkalien kaum verändert wird. Einer Lösung des Farbstoffes in sehr verdünnter Salzsäure lässt sich derselbe durch Seide vollständig entziehen. Durch reducirende Mittel wird die Verbindung entfärbt; sie löst sich ohne Schwierigkeit in Alkohol, Eisessig und Phenol.

273. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber das Phenylsuccinazon.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Wir haben in unserer Abhandlung über die Verwandlung des Pyrrols in das Dioxim des Bernsteinsäurealdehyds[1]) eines Körpers Erwähnung gethan, welcher durch Erwärmen des Succinaldoxims mit Phenylhydrazin entsteht und der als Diphenyldihydrazon des Succinaldehydes zu betrachten ist. Anstatt diese lange, schleppende Bezeichnung zu gebrauchen, werden wir den Körper einfach Phenylsuccinazon oder kürzer Succinazon nennen.

Wir haben diese Verbindung zum Ausgangspunkte einer Untersuchung gemacht, welche den Zweck hatte, den Succinaldehyd darzustellen. Unsere Versuche haben zwar nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, können aber trotzdem ein gewisses Interesse beanspruchen, weil sie unsere Kenntnisse über eine noch wenig untersuchte Körperklasse erweitern.

Zur Darstellung des Succinazons braucht man nicht das Dioxim mit freiem Phenylhydrazin auf 210° zu erhitzen[2]); es genügt, das Erstere in verdünnter wässeriger Lösung mit Phenylhydrazinacetat schwach zu erwärmen, um die Umbildung in sehr befriedigender Weise herbeizuführen. — Wenn man eine Lösung von 1 Th. Dioxim in 50 Th. heissen Wassers mit der fünffachen Menge in verdünnter Essigsäure gelösten Phenylhydrazins behandelt, so entsteht sofort eine milchige Trübung der Flüssigkeit; erwärmt man hierauf bis zur beginnenden Gelbfärbung, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Es genügt, die ausgeschiedene Verbindung einmal aus verdünntem, kochendem Alkohol zu krystallisiren, um das Succinazon in reinem Zustande zu erhalten. Es schmilzt bei 124—125° und besitzt alle von uns schon beschriebenen Eigenschaften.

Wenn man das Succinazon mit kalter, concentrirter Salzsäure verreibt, so wird blos eine Hydrazingruppe abgespalten, dabei entsteht jedoch nicht das Monohydrazon, sondern eine Verbindung, die sich davon durch den Mindergehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet. Auch in der Wärme verläuft die Reaction nicht wesentlich anders, der einzige Unterschied besteht darin, dass dadurch der neuentstehende Körper stark gefärbt erhalten wird und daher schwer gereinigt werden kann.

Wir haben das Succinazon mit der 25fachen Menge kalter, concentrirter Salzsäure in einer Schale verrieben und die gelbgefärbte Flüssigkeit mit der Pumpe abgesaugt. Die hinterbleibende feste

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1968.

[2]) Diese Berichte XXII, 1974.

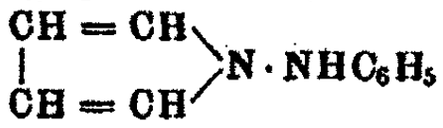
Krystallmasse ist salzsaures Phenylhydrazin. Die Lösung enthält eine neue schwache Base, welche beim Verdünnen mit Wasser als weisser oder schwach rosenrother, flockiger Niederschlag sich ausscheidet. Die getrocknete Verbindung wird zur Reinigung wiederholt mit Alkohol gekocht, worin sie sehr wenig löslich ist, und dann einige Male aus siedendem Essigäther umkrystallisirt. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich der neue Körper von selbst in weissen Nadeln aus, verdünntere Lösungen werden am besten mit Petroläther gefällt. Die Base schmilzt unter Zersetzung bei 184—185° und besitzt eine der Formel:

$$C_{10}H_{10}N_2$$

entsprechende Zusammensetzung.

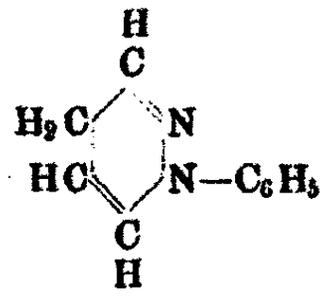
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$
C	75.78	75.95 pCt.
H	6.60	6.33 »
N	17.74	17.72 »

Die Formel $C_{10}H_{10}N_2$ würde auf das Phenylamidopyrrol



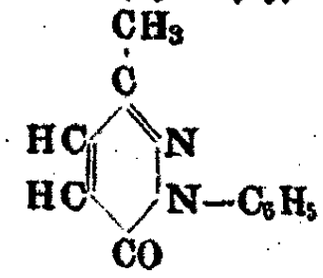
hindeuten, indessen stimmen die Eigenschaften der aus dem Succinazon erhaltenen Base durchaus nicht mit denjenigen der substituirten Amidopyrrole überein[1]). Unsere Verbindung hat zunächst einen zu hohen Schmelzpunkt, ist wenig flüchtig und giebt keine der charakteristischen Pyrrolreactionen. Ihre Eigenschaften sind die einer schwachen Base; sie löst sich in concentrirten Mineralsäuren und wird mit Wasser wieder gefällt, in salzsaurer Lösung giebt sie mit Platinchlorid ein amorphes, gelbgefärbtes Chloroplatinat. Sie ist in Alkohol wenig löslich, etwas mehr in Eisessig und wird von heissem Benzol und siedendem Essigäther leichter aufgenommen; in Aether ist sie leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt sie eine intensiv blaue Färbung, welche an die Pyrrazolinreaction erinnert.

In Folge dieses Verhaltens haben wir zunächst vermuthet, dass die fragliche Verbindung ein Pyridazinderivat sein könnte. Die Formel



[1]) L. Knorr, diese Berichte XXII, 170, und Ann. Chem. Pharm. 236, 249.

würde sowohl ihrer Zusammensetzung als ihrer Bildungsweise entsprechen. Die Eigenschaften des Phenylpyridazins dürften indessen von jenen unserer Base verschieden sein. Auch in diesem Falle entspricht der Schmelzpunkt nicht der vermutheten Constitution. Vor Kurzem hat F. Ach [1]) das Methylphenylpyridazon



aus dem Hydrazon der Lävulinsäure erhalten, und hat dabei den Schmelzpunkt 81—82° beobachtet; es wäre daher sehr auffallend, dass die sauerstofffreie Base den höheren Schmelzpunkt besässe. F. Ach hat jedoch die Beobachtung gemacht, dass bei der Reduction des Methylphenylpyridazons mit Natrium und Alkohol eine hochschmelzende, schwache Base [2]) erhalten wird, für welche er die Formel

$$C_{22}H_{24}N_4$$

aufstellt. Diese Verbindung hat nun mit der von uns erhaltenen die grösste Aehnlichkeit, so dass wir nicht zweifeln, dass beide Körper in enger Beziehung zu einander stehen. Auch das Methylphenylpyridazonderivat ist eine schwache Base, deren Salze von Wasser zerlegt werden; auch sie giebt in schwefelsaurer Lösung die Pyrazolinreaction. Wenn man dem Succinazonabkömmling die doppelte Formel:

$$C_{20}H_{20}N_4$$

zuertheilt, so wird der Zusammenhang sofort ersichtlich; die Ach'sche Base würde das höhere Homologe der unsrigen sein.

Zur Feststellung der Formel haben wir eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult im Beckmann'schen Apparate ausgeführt. Als Lösungsmittel musste Benzol verwendet werden, da die Base in Eisessig zu wenig löslich ist. Wir haben verschiedene Concentrationen verwendet und sind zu den folgenden Resultaten gelangt:

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.4580 g	0.090°	249
0.9390 g	0.174°	264
1.5489 g	0.279°	271
2.3049 g	0.402°	281
3.0836 g	0.505°	299
4.1409 g	0.660°	307

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, 44.

[2]) Die Base schmilzt bei 200°, Ann. Chem. Pharm. 253, 44.

Die von der Formel $C_{20}H_{24}N_4$ verlangte Zahl ist 316. Obwohl auch das der höchsten Concentration (die Lösung war fast gesättigt) entsprechende Moleculargewicht zu niedrig gefunden wurde, so halten wir doch die obige Formel für erwiesen und wird dadurch auch die Zusammensetzung der Ach'schen Base sichergestellt.

Aus dem Phenylsuccinazon entsteht somit durch Abspaltung einer Molekel Phenylhydrazin:

$$C_{16}H_{18}N_4 - C_6H_8N_2 = C_{10}H_{10}N_2$$

ein Pyridazinderivat, dem die doppelte Formel $C_{20}H_{20}N_4$ zukommt.

Die Constitution dieser Doppelmolekel bleibt vor der Hand unbestimmt und kann nur durch weitere Versuche näher aufgeklärt werden.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir auch beim Acetonylacetonazon ähnliche Beobachtungen gemacht haben, und dass wir gedenken, diese Untersuchungen auch auf die Dihydrazone der anderen γ-Diketone auszudehnen.

Bologna. Chem. Universitäts-Laboratorium. 16. Juni 1890.

---

274. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber das Verhalten der Pyrrole gegen Hydroxylamin.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor einigen Monaten haben wir gezeigt, dass durch die Einwirkung des Hydroxylamins auf die Pyrrole dieselben in die Dioxime der entsprechenden γ-Diketone verwandelt werden[1]). Wir haben auf diese Weise das Pyrrol in das Succindialdoxim und das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol in das Acetonylacetoxim übergeführt. Unsere nächste Aufgabe war, zu untersuchen, ob diese Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig sei, d. h. ob alle Pyrrolderivate in die betreffenden Ketondioxime verwandelt werden könnten.

Wir haben zunächst die Richtigkeit der von uns aufgestellten Gleichungen an einem tertiären Pyrrol, an dem *n*-Aethylpyrrol geprüft. Zur Erklärung der Oximbildung aus den Pyrrolen haben wir immer angenommen, dass dabei die Imingruppe in Form von Ammoniak austrete und dass auf diese Weise die Auftrennung des Pyrrolrings erfolge. Der directe experimentelle Beweis für diese Auffassung wurde jedoch bis jetzt nicht erbracht: wir haben uns zwar

[1]) Diese Berichte XXII, 3176.

stets von der Gegenwart von Ammoniak in der Reactionsflüssigkeit überzeugt, doch hätte das letztere auch durch Reduction des Hydroxylamins entstanden sein können. — Bei Anwendung des *n*-Aethylpyrrols liegt die Sache anders, da in diesem Falle die Bildung von Aethylamin neben dem Succinaldoxim zu gewärtigen ist:

$$\begin{matrix}CH=CH\\|\\CH=CH\end{matrix}\!\!>\!N\,C_2H_5 + \begin{matrix}NH_2OH\\NH_2OH\end{matrix} = NH_2\,.\,C_2H_5 + \begin{matrix}CH_2\,.\,CH:N\,.\,OH\\|\\CH_2\,.\,CH:N\,.\,OH\end{matrix}$$

Der Versuch verläuft in der That im Sinne obiger Gleichung. Kocht man reines *n*-Aethylpyrrol (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) und wasserfreiem kohlensaurem Natrium (1 Mol.) in alkoholischer Lösung (auf 1 Theil des Pyrrols 10 Theile 95 pCt. Alkohol) einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man nach Destillation des Alkohols und des unangegriffenen Aethylpyrrols einen nur zum Theil in Wasser löslichen Rückstand. Die unlösliche Verbindung ist das Succinaldoxim und in dem Filtrate kann das Aethylamin durch das Platindoppelsalz leicht nachgewiesen werden. Wir haben durch Destillation der wässerigen Flüssigkeit mit Aetzkali eine stark basische Lösung erhalten, aus welcher wir durch fractionirte Fällung mit Platinchlorid das gesuchte Chloroplatinat abscheiden konnten.

	Gefunden	Ber. für $(C_2H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	38.96	38.94 pCt.

Wir wollen gleich hervorheben, dass das *n*-Aethylpyrrol eine geringere Ausbeute an Succinaldoxim liefert als das Pyrrol; aus dem Ersteren haben wir eine 20 procentige, aus dem letzteren eine 35 procentige Ausbeute, beide auf 100 Theile Ausgangsmaterial bezogen, erhalten. — Das *n*-Phenylpyrrol ($C_4H_4NC_6H_5$), in gleicher Weise behandelt, bleibt gänzlich unverändert.

Dieses verschiedene Verhalten der Pyrrolderivate bei der Hydroxylaminreaction hat sich im weiteren Verlauf unserer Untersuchung in auffallender Weise kundgegeben, so dass wir am Schlusse dieser Mittheilung noch besonders darauf zurückkommen werden.

Zur Prüfung des Einflusses, den die Stellung der Radicale zum Stickstoffatom der Pyrrole in ihrem Verhalten gegen das Hydroxylamin ausübt, haben wir das $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol, in der schon öfters beschriebenen Weise und unter denselben Bedingungen, der Einwirkung des Hydroxylamins ausgesetzt. Die Umsetzung erfolgt bei diesem Pyrrol mit Leichtigkeit und schon nach 7 stündigem Kochen ist die Reaction in sofern als beendet zu betrachten, als ein weiteres Sieden die Ausbeute an Dioxim nicht wesentlich erhöht. Zur Gewinnung des letzteren wird zunächst der Alkohol abdestillirt, wobei jedoch das unangegriffene Dimethylpyrrol nur zum Theile entfernt werden kann. Der Rückstand ist eine halbfeste, braungefärbte Masse,

die sich in Wasser vollständig löst, und die zunächst nach Versetzen mit Aetzkali mit Aether erschöpft wird. Auf diese Weise lässt sich das unveränderte Pyrrol vollständig ausziehen, während die neue oximartige Verbindung an Kali gebunden in der Lösung zurückbleibt. Durch Einleiten eines starken Kohlensäurestromes wird das Oxim wieder frei gemacht und kann, nach Sättigung der wässerigen Lösung mit Kaliumcarbonat, durch wiederholtes Ausäthern gewonnen werden. Der Aetherrückstand ist eine gelbbraune, äusserst dickflüssige Masse, welche mitunter ausserordentlich schwer zur Krystallisation gebracht werden kann. Wir haben oft wochenlang die Verbindung im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen, ohne dass sie fest geworden wäre, während sie sich ein anderes Mal von selbst binnen wenigen Tagen in eine feste Krystallmasse verwandelt hatte. Sobald es fest geworden, kann das Oxim leicht durch Auskochen mit Aether, worin die krystallisirte Verbindung sehr schwer löslich ist, gereinigt werden. Man erhält auf diese Weise kleine Nadeln oder Prismen von lichtgelber Farbe, welche bei 87—90° zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit schmelzen.

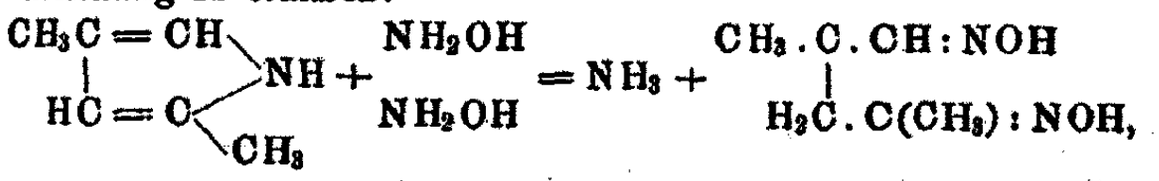
Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_6H_{12}N_2O_2,$$

welche einem Dioxim entspricht, das mit dem Acetonylacetondioxim gleich zusammengesetzt ist.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}N_2O_2$
C	49.94	50.00 pCt.
H	8.59	8.33 »

Die Bildung dieses Körpers ist offenbar durch die folgende Gleichung zu erklären:



und ist derselbe als Dioxim eines Ketoaldehyds und zwar als Dioxim des α-Methyllävulinaldehyds zu betrachten:

$$CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CHO.$$

Aus diesem Ketonaldehyd würde man ohne Zweifel durch Einwirkung von Ammoniak das αβ'-Dimethylpyrrol erhalten.

Das neue Dioxim ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser, schwer löslich in Aether. Es reducirt die Fehling'sche Lösung und das ammoniakalische Silbernitrat.

Mit dem letztgenannten Reagens erhält man im Anfang eine gelblichweisse Fällung, die sich jedoch nach kurzer Zeit schwärzt. Das Dioxim bildet mit Leichtigkeit eine Dinatriumverbindung, $[CH_3.C(NONa).CH_2.CH(CH_3).CH(NONa)]$, wenn man seine

eitelätherische Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylats versetzt. Die entstehende Fällung lässt sich durch Behandlung mit wasserfreiem Alkohol und Aether reinigen und bildet, nach dem Trocknen im Vacuum, ein gelblichweisses Pulver, das ausserordentlich leicht zerfliesslich ist. Eine Natriumbestimmung dieses Körpers lieferte die folgenden Zahlen, welche auf die angegebene Zusammensetzung hindeuten.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}Na_2N_2O_2$
Na	23.90	24.46 pCt.

Aus 100 Theilen $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol erhält man 55 Theile des entsprechenden Dioxims.

Das α-Methyllävulindioxim lässt sich durch Reduction mit Natrium und Alkohol in bekannter Weise in ein Diamin verwandeln, welches mit dem aus dem Acetonylacetondioxim erhaltenen gleich zusammengesetzt ist. Die neue Base, die wir $\alpha\beta'$-Dimethyl-tetramethylendiamin nennen möchten, hat zweifelsohne die folgende Constitution:

$$CH_3 . \underset{\dot{N}H_2}{C}H . CH_2 . CH(CH_3) . \underset{\dot{N}H_2}{C}H_2$$

und erinnert in ihren Eigenschaften sehr an die isomere Verbindung, das $\alpha\alpha'$-Dimethyl-tetramethylendiamin (2,5-Diamidohexan), welches von J. Tafel [1]) entdeckt und näher untersucht wurde:

$$CH_3 . \underset{\dot{N}H_2}{C}H . CH_2 . CH_2 . \underset{\dot{N}H_2}{C}H . CH_3.$$

Sie hat denselben Siedepunkt 175° und stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die an der Luft raucht und einen durchdringenden, ammoniakalischen Geruch besitzt.

Das neutrale Oxalat, $[C_4H_6(CH_3)_2(NH_2)_2 . C_2H_2O_4]$ bildet weisse, feine Nadeln, die bei 244° schmelzen und in Alkohol schwerlöslich sind. Zu seiner Reinigung wurde das Salz in wässerigem, siedendem Alkohol gelöst und mit Eitelalkohol gefällt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{16}N_2C_2H_2O_4$
C	46.45	46.60 pCt.
H	9.04	8.74 »
N	13.94	13.59 »

Das Chloroplatinat fällt aus der wässerigen Lösung der salzsauren Verbindung auf Zusatz von Platinchlorid in orangegelben Kryställchen, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{18}N_2PtCl_6$
Pt	36.88	37.01 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 1859. Siehe auch J. Tafel und A. Neugebauer, diese Berichte XXIII, 1544.

Das Chloroaurat bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche durch Eindampfen im Vacuum der mit Goldchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrats sich langsam ausscheiden.

Unter den von uns untersuchten phenylirten Pyrrolen lässt sich nur das *αα'-Methylphenylpyrrol*, $[C_4H_3(C\overset{\alpha}{H}_3)(C_6H_5\overset{\alpha'}{)}NH]$ in eine oximartige Verbindung verwandeln; das *αα'-Diphenylpyrrol* und das *c-Tetraphenylpyrrol* verhalten sich unter den gleichen Bedingungen vollkommen indifferent. Aber selbst beim Methylphenylpyrrol ist die Umwandlung eine sehr beschränkte und konnten wir nie mehr als 25 pCt. desselben in das Dioxim überführen. Der Versuch wurde in bekannter Weise ausgeführt. Nach Destillation des Alkohols haben wir den Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit mit Kali versetzt und das ungelöste Pyrrol durch Filtration zurückgewonnen. Beim Neutralisiren der kalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure erhält man eine milchige Trübung, die sich nach einiger Zeit in eine gelbgefärbte krystallinische Ausscheidung verwandelt. Letztere lässt sich durch Kochen mit Thierkohle in verdünnter weingeistiger Lösung reinigen; die beim Erkalten herausfallenden kleinen Nädelchen, einige Male aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, schmelzen bei 108° und haben die Zusammensetzung des Dioxims des *Acetophenonacetons*

$$C_6H_5 . C(NOH) . CH_2 . CH_2 . C(NOH) . CH_3.$$

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$
N	13.37	13.83	13.59 pCt.

Diese Verbindung ist jedoch unseres Wissens bis jetzt nicht dargestellt worden. Vor einigen Jahren hat C. Paal[1]) nur das Monoxim des Acetophenonacetons beschrieben, welches er durch directe Einwirkung des Hydroxylamins auf das Diketon in alkalischer Lösung erhielt. Wir haben zum Vergleiche das Dioxim bereitet und es vollständig übereinstimmend mit der aus dem *αα'*-Methylphenylpyrrol dargestellten Verbindung gefunden. Wenn man das Acetophenonaceton in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und entwässerter Soda zusammenbringt, die Flüssigkeit schwach erwärmt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus, welche bei 123° schmelzen und das Monoxim darstellen. Wird jedoch die krystallinische Fällung in der ursprünglichen Flüssigkeit 24 Stunden durch stehen gelassen, so lösen sich die Nadeln wieder auf und aus der klaren Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Wasser das Dioxim. Dasselbe lässt sich auf die oben angegebene Weise reinigen und

[1]) Diese Berichte XVI, 2868.

zeigt dann ebenfalls den Schmelzpunkt 108°. Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$
C	64.11	64.08 pCt.
H	7.19	6.80 »
N	13.87	13.59 »

Das Acetophenonacetondioxim ist in Alkohol, Eisessig und Aether leicht, in Wasser und Petroläther dagegen kaum löslich. Es wird von den ätzenden Laugen leicht aufgenommen und kann durch Säurezusatz wieder ausgefällt werden.

Dasselbe indifferente Verhalten der phenylirten Pyrrole zeigen auch die Ester der Pyrrolcarbonsäuren, weder der α-Carbopyrrolsäuremethylester, noch der *n*-Dimethylpyrroldicarbonsäurediäthylester werden durch Hydroxylamin verändert.

Indol und Thiophen und αα'-Dimethylthiophen werden gleichfalls nicht angegriffen.

Wenn man die in der Pyrrolreihe bis jetzt gemachten Erfahrungen überblickt, so gelangt man alsbald zu der Ueberzeugung, dass der Widerstand, den der Pyrrolring der Einwirkung des Hydroxylamins entgegensetzt, nicht nur von der Natur der Radicale, welche die Pyrrolwasserstoffe ersetzen, sondern auch von ihrer Stellung zum Stickstoffatom abhängt. Es lässt sich diese Thatsache sehr leicht in auffälliger Weise zeigen, wenn man die Mengen von Dioximverbindungen, die unter gleichen Bedingungen aus den verschiedenen Pyrrolderivaten erhalten werden, übersichtlich zusammenstellt. In der folgenden Tabelle beziehen sich die Ausbeuten auf 100 Theile des angewandten Pyrrols:

Pyrrol. Ausbeute an Succinaldoxim: 35 pCt.

αα'-Dimethylpyrrol. Ausbeute an Acetonylacetondioxim: 90 pCt.

αβ'-Dimethylpyrrol. Ausbeute an α-Methyllävulindioxim: 55 pCt.

αα'-Methylphenylpyrrol. Ausbeute an Acetophenonacetondioxim: 25 pCt.

n-Aethylpyrrol. Ausbeute an Succinaldoxim: 20 pCt.

n-Phenylpyrrol, αα'-Diphenylpyrrol, c-Tetraphenylpyrrol, α-Carbopyrrolsäuremethylester, αβ'-Dimethylpyrroldicarbonsäurediäthylester bleiben unverändert.

Aus diesen Beobachtungen geht zunächst hervor, dass negative Radicale wie die Phenyl- und die Carboxylgruppe die Widerstandsfähigkeit des Pyrrolringes wesentlich erhöhen. In ähnlicher Weise

wirkt die Gegenwart eines Radicals an Stelle des Iminwasserstoffs, und ist es hier wiederum die Phenylgruppe, welche den grösseren Widerstand bedingt. Dieses erhellt aus dem Verhalten des Pyrrols, des *n*-Aethyl- und *n*-Phenylpyrrols. Hingegen findet man, dass die Gegenwart der positiven Methylgruppe, namentlich in den α-Stellungen, die Aufspaltung des Pyrrolringes erleichtert, wie dies aus dem Vergleich der Dioximmengen, die aus Pyrrol, $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol und $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol erhalten werden, hervorgeht.

Es wird gewiss von Interesse sein, die hier angedeuteten Beziehungen durch das Studium einer noch grösseren Anzahl von Pyrrolderivaten zu erreichen und sollen diesbezügliche Versuche im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden. Die Umsetzung der Pyrrole mit Hydroxylamin scheint uns besonders deshalb eine interessante Reaction zu sein, weil dabei in glatter Weise die Verwandlung des Pyrrolringes in Substanzen mit offener Atomkette erfolgt. Es wäre daher denkbar, dass die Menge des erhaltenen Dioxims einen Maassstab abgiebt zur Beurtheilung der Widerstandsfähigkeit der Pyrrole im Allgemeinen.

Bologna. Chem. Universitäts-Laboratorium, am 15. Juni 1890.

---

275. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrylmethylketon.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor Kurzem habe ich, am Schlusse einer Abhandlung über die Condensationsproducte des Pyrrylmethylketons mit Benzil, kurz angedeutet [1]), dass sich das Aceton der Pyrrolreihe auch mit Säureestern verbinden kann. Ich habe die diesbezüglichen Versuche weiter fortgesetzt und bin nun in der Lage, über einen Theil der dabei erhaltenen Resultate zu berichten.

Nach den schönen Untersuchungen von Beyer und Claisen [2]) und von Claisen und Stylos [3]) condensirt sich Aceton und Acetophenon ohne Schwierigkeit mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat. Das α-Acetylpyrrol zeigt ein ähnliches Verhalten, obwohl die Reaction durch die Gegenwart des Pyrroliminwasserstoffs zum Theil anders verläuft.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1357.
[2]) Diese Berichte XX, 2078.
[3]) Diese Berichte XX, 2188.

Aethylester der Pyrroylbrenztraubensäure, $[C_4H_3NH.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5]$.

Man versetzt eine Lösung von Natrium in Eitelalkohol (1 Atomgewicht Natrium im 15 fachen Gewicht Alkohol) mit der entsprechenden Menge (1 Molekül) α-Acetylpyrrol und trägt in die mit Eis gekühlte Lösung langsam die berechnete Menge (1 Molekül) Oxaldiäthylesters ein. Die Flüssigkeit färbt sich orangeroth und gesteht nach einigen Stunden zu einer zähen, von Krystallen durchsetzten Masse. Wird nun die letztere mit wenig Wasser angerührt und unter Eiskühlung mit einem Kohlensäurestrom behandelt, so erhält man nach kurzer Zeit eine gelbliche, krystallinische Ausscheidung, die auch aus dem Filtrate durch Essigsäurezusatz in geringerer Menge gewonnen werden kann. Die dunkelgelben Filtrate enthalten ausserdem einen anderen Körper, auf welchen ich später zurückkommen werde.

Die ausgeschiedene krystallinische Verbindung wird nach dem Trocknen aus siedendem Benzol umkrystallisirt und stellt dann schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen dar, welche bei 123° schmelzen. Der neue Körper ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, wenig löslich in Wasser und fast unlöslich in Petroläther.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{10}H_{11}NO_4,$$

und seine Entstehung kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_4H_3NH.CO.CH_3 + (COOC_2H_5)_2 = C_2H_6O + C_4H_3NH.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5.$$

Die Analyse lieferte nachstehende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_4$
C	57.22	57.40 pCt.
H	5.36	5.26 »

Der Körper besitzt schwach saure Eigenschaften; mit Kupferacetat giebt er in alkoholischer Lösung eine krystallinische, grün gefärbte Kupferverbindung; die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. In Benzollösung zeigt er eine schwache grüne Fluorescenz.

Aus dem Aethylester lässt sich nicht die freie Pyrroylbrenztraubensäure darstellen. Behandelt man den Ester in der Kälte mit Aetzalkalien, so wird er sofort in Acetylpyrrol und Oxalsäure gespalten.

Mit kohlensauren Alkalien oder mit Ammoniak erleidet der Körper dagegen keine so weitgehende Zersetzung; es entsteht dabei eine anhydridartige Verbindung, die identisch ist mit jenem Theile des ursprünglichen Reactionsproductes, der aus alkalischer Lösung durch Kohlen- oder Essigsäure nicht gefällt wird.

Das Iminanhydrid der Pyrroylbrenztraubensäure wird am einfachsten durch Fällung der oben erwähnten gelb gefärbten Mutterlaugen mit Salzsäure erhalten. Kurze Zeit nach dem Säurezusatz scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der nach vorhergehendem Trocknen aus kochendem Benzol umkrystallisirt wird. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche sich gegen 250° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Der neue Körper hat die Formel:

$$C_8H_5NO_3,$$

wie dies durch die folgende Analyse bewiesen wird.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_5NO_3$
C	58.57	58.89 pCt.
H	3.34	3.07 »
N	8.68	8.59 »

Zur Feststellung des Moleculargewichts wurde eine Bestimmung nach **Raoult** im **Beckmann**'schen Apparate, unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, ausgeführt, welche die obige einfache Formel bestätigt hat.

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.7169	0.16°	174.

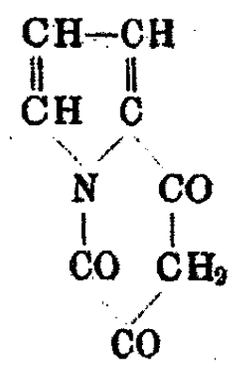
Die Formel $C_8H_5NO_3$ verlangt die Zahl 163.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Essigsäure, weniger in Benzol und ist unlöslich in Petroleumäther. Von Wasser wird sie aufgenommen, die wässerigen Lösungen sind indessen wenig haltbar und nehmen, namentlich beim Erwärmen, eine braune Färbung an. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv rothbraun.

Der eben beschriebene Körper hat, wie man sieht, die Zusammensetzung eines Anhydrids der Pyrroylbrenztraubensäure:

$$C_8H_7NO_4 - H_2O = C_8H_5NO_3,$$

und es kommt ihm sehr wahrscheinlich die folgende Structurformel zu, für welche ich demnächst weitere experimentelle Beweise bringen werde:



Er unterscheidet sich von den pyrocollartigen Iminanhydriden der Pyrrolreihe durch seine einfache Formel und durch seine sauren Eigenschaften. Er zersetzt nämlich die kohlensauren Salze der Alkalien und löst sich darin, wie auch in Ammoniak, mit orangegelber

Farbe. Dieses letztere Verhalten ist durch die Gegenwart der Gruppe $CO—CH_2—CO$ leicht verständlich, die einfache Formel des Anhydrids ist wahrscheinlich durch die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes zu erklären. Das Iminanhydrid der Pyrroylbrenztraubensäure würde sich somit von einer mit dem Indol isomeren, tertiären Base ableiten, deren Darstellung mir jedoch bis jetzt nicht gelungen ist. Ich möchte an dieser Stelle daran erinnern, dass die Bildung des Glutazins aus dem Aethylester der β-Oxyamidoglutaminsäure, welche von Stokes und v. Pechmann beobachtet wurde, mit der beschriebenen Anhydridbildung auffallende Aehnlichkeit zeigt[1]).

Einwirkung des Hydroxylamins auf den Pyrroylbrenztraubensäureäthylester.

Auch bei dieser Reaction erfolgt die Bildung eines eigenthümlichen anhydridartigen Körpers, wobei der Pyrroliminwasserstoff betheiligt ist. Wenn man den Ester (0.8 g) mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (1.5 g) in essigsaurer Lösung erwärmt und die sich gelbbraun färbende Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der durch Krystallisation aus wenig Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wird. Aus den alkoholischen Lösungen erhält man beim Abkühlen weisse Nadeln, die bei 123—124° schmelzen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht einem Anhydrid des Aethylesters der Pyrroylisonitrosopropionsäure:

$$C_{10}H_{11}NO_4 + NH_2OH = 2H_2O + C_{10}H_{10}N_2O_3.$$

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_3$
C	58.51	58.25 pCt.
H	5.21	4.86 »
N	13.79	13.59 »

Der neue Ester giebt mit concentrirter Salpetersäure eine grüne Lösung. Aus dem beschriebenen Aethylester lässt sich mit Leichtigkeit die entsprechende Säure gewinnen. Wenn man seine alkoholische Lösung kurze Zeit mit wässrigem Kali erwärmt und nach Vertreibung des Alkohols ansäuert, so erhält man eine krystallinische Ausscheidung, welche durch Krystallisation aus kochendem Alkohol mit Hülfe von Thierkohle gereinigt wurde. Die Säure bildet weisse, glänzende, flache Nadeln, welche bei 179° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel:

$$C_8H_6N_2O_3.$$

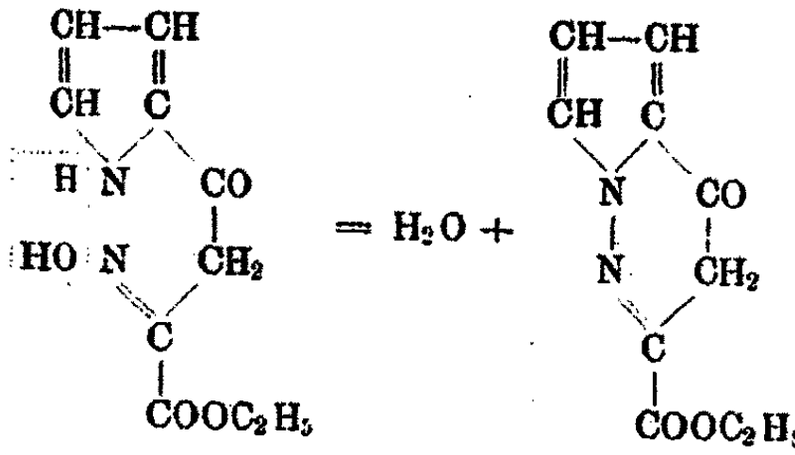
	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_3$
C	53.85	53.93 pCt.
H	3.60	3.37 »

[1]) Diese Berichte XIX, 2694.

Die so erhaltene Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, weniger löslich in Benzol und Chloroform und unlöslich in Wasser. Mit Salpetersäure giebt sie eine intensiv grüne, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine rothe Färbung. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt ferner die folgenden Reactionen:

mit Silbernitrat: ein gelblicher Niederschlag,
mit Kupfersulfat: ein grüner, in der Wärme wenig löslicher Niederschlag,
mit Nickelsulfat: keine Fällung,
mit Quecksilberchlorid: eine weisse, käsige Fällung,
mit Zinkchlorid: eine weisse, in der Wärme lösliche Fällung,
mit Eisenchlorid: eine gelbe, in der Wärme braunwerdende Fällung,
mit Bleizucker: ein weisser, in der Wärme löslicher Niederschlag.

Ueber die Constitution des beschriebenen Esters und der zugehörigen Säure ist es nicht schwer sich eine bestimmte Vorstellung zu machen, wenn man annimmt, dass der Hydroxylaminrest den in der α-Stellung befindlichen Ketonsauerstoff ersetzt. Aus dem zuerst entstandenen Isonitrosoester könnte durch Wasserabspaltung die anhydridartige Verbindung auf folgende Weise entstehen:



welche, wie man sieht, als Pyridazinderivat aufgefasst werden müsste. Wenn diese Deutung richtig ist, wird man wahrscheinlich aus dem Amid der γ-Isonitrosovaleriansäure:

$$CH_3 . CNOH . CH_2 . CH_2 . CONH_2$$

ebenfalls zu einem Pyridazinderivat gelangen können, und hoffe ich daher bald in der Lage zu sein, über diesbezügliche Versuche zu berichten.

Bologna. Laboratorium des Prof. G. Ciamician, im Juni 1890.

276. B. Kühn und O. Saeger: Versuche zur quantitativen Bestimmung des Arsens nach dem Marsh'schen Verfahren. Verhalten des Arsenwasserstoffes zu Aetzkali.

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Marsh'sche Arsenprobe scheint in Bezug auf ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Arsens erst in neuerer Zeit einer genaueren Prüfung unterzogen worden zu sein; denn erst im vergangenen Jahre erschien unseres Wissens die erste in diese Richtung fallende Arbeit von Ed. Polenske [1]), welcher den Beweis erbrachte, dass sich unter Einhaltung gewisser Bedingungen geringe Mengen arseniger Säure fast vollständig in Arsenwasserstoff und aus diesem in metallisches Arsen überführen lassen. Allerdings befindet sich das Maximum der arsenigen Säure, welche Polenske in Arsen umwandelte, bei 0.005 g; eine grössere Menge scheint sich bei der bekannten und bis jetzt üblichen Anordnung des Marsh'schen Apparates nicht vollständig umwandeln zu lassen.

Polenske bedurfte zur Zersetzung genannter Menge Untersuchungs-Substanz 80—100 g Zink, also die 16—20 000 fache Quantität; die Ueberführung grösserer Mengen arseniger Säure scheint aus diesem Grunde, sowie auch wegen der von uns dabei beobachteten, leicht eintretenden theilweisen Reduction zu metallischem Arsen, welches sich auf die Zinkoberfläche niederschlägt und dann in Arsenwasserstoff nicht mehr überführbar ist, auf Schwierigkeiten zu stossen; ferner ist bei Anwendung grösserer Mengen arseniger Säure der Arsenwasserstoff so concentrirt, dass das übliche Glührohr, selbst wenn es an mehreren Stellen erhitzt wird [2]), zur vollständigen Abscheidung des Arsens nicht ausreicht.

Die Concentration des Arsenwasserstoffes könnte man herabsetzen durch entsprechende Verdünnung der arsenhaltigen Flüssigkeit, welche man dem Wasserstoffentwickler allmählich zuführt; so giebt auch Polenske als eine der Bedingungen für das Gelingen seiner Versuche an, dass die arsenhaltige Flüssigkeit auf 100 ccm höchstens 0.005 g Arsen enthalte. Allein dann würde die Zersetzung von 0.1 g arseniger Säure, abgesehen von der grossen Menge Zink, die dazu erforderlich wäre, ca. 30—40 Stunden langes, unausgesetzt aufmerksames Arbeiten in Anspruch nehmen (das 20fache der Zeit, welche Polenske zur Umwandlung von 0.005 g arseniger Säure gebraucht).

---

[1]) Dr. Ed. Polenske: Ueber eine schnell auszuführende quantitative Bestimmung des Arsens. Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamt, Band V, Heft 2, 1889.

[2]) Polenske's Glührohr konnte an drei Stellen durch je eine Flamme erhitzt werden.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

Die von uns beschriebenen Versuche bezwecken nun, darzulegen, dass sich auch grössere Mengen arseniger Säure (0.11 g As_2O_3 in 25 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge gelöst), also in grösserer Concentration dem Wasserstoffentwickler zugeführt, während einer Dauer von ca. 3 Stunden fast vollständig in Arsenwasserstoff und aus diesem in Metall-Arsen verwandeln lassen.

Bevor wir unsere Versuche näher beschreiben, möchten wir eine in allen Lehrbüchern sich findende Annahme berichtigen, wonach Arsenwasserstoff durch Aetzkali nicht zerlegt wird, während Antimonwasserstoff durch Aetzkali eine vollständige Zersetzung erleidet. Diese Annahme rührt von Dragendorf[1]) her und scheint aus seinem Lehrbuche in alle übrigen Eingang gefunden zu haben.

Arsenwasserstoff wird, wie wir unten nachweisen werden, durch Aetzkali, wenn auch nicht so schnell und vollständig wie Antimonwasserstoff, zersetzt; daher ist bei der Ausführung des Marsh'schen Versuches, namentlich bei der quantitativen Bestimmung des Arsens und auch in forensischen Fällen die Einschaltung eines Kalirohres unstatthaft; etwa vorhandenes Antimon muss in diesem Falle vorher durch Fällung abgeschieden werden.

Auf den qualitativen Nachweis dürfte die zersetzende Wirkung des Aetzkali weniger Einfluss ausüben, da die Zersetzung, selbst bei Anwendung grösserer Mengen Aetzkali, nicht so vollständig ist, als dass nicht nachweisbare Mengen Arsenwasserstoffes (namentlich in Anbetracht der Empfindlichkeit der Marsh'schen Probe[2]) in das Glührohr gelangten.

Experimenteller Theil.

Da das Gelingen der Versuche von der stricten Einhaltung gewisser Bedingungen abhängig ist, so sind wir zu einer ausführlichen Darlegung gezwungen, ausführlicher als es bei dem beschränkten Raume vielleicht geboten erscheint.

Die Anordnung des Apparates und Ausführung des Versuches ist folgende:

Ein Erlenmeyer'scher Kolben von ca. 400 ccm Rauminhalt wird mit 150 g reinen Tropfzinkes beschickt (diese Quantität Zink erwies sich als ausreichend zur Zersetzung von ca. 0.11 g arseniger Säure) und mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes 50 ccm hohes Trichterrohr ragt, während durch

---

[1]) Dragendorf, die gerichtlich-chemische Ermittlung der Gifte. II. Aufl., S. 633.

[2]) Nach Otto, Ausmittlung der Gifte, geben noch 0.01 mg arseniger Säure einen deutlichen Arsenspiegel.

die andere Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Gasentbindungsrohr geht; mit letzterem steht eine mit 50 ccm 5 procentiger Bleiacetatlösung gefüllte Waschflasche zur Absorption etwa auftretenden Schwefelwasserstoffes in Verbindung. An diese schliesst sich eine grosse oder mehrere kleinere mit mindestens 100 g Chlorcalcium [1]) beschickte Trockenröhren, mit deren letzter ein Glasrohr verbunden ist, welches aus schwer schmelzbarem sog. Verbrennungsglase besteht.

Dasselbe hat einen inneren Durchmesser von 10—12 mm und liegt in einem 80 cm langen mit 24 Bunsenbrennern ausgestatteten Verbrennungsofen. Dieses »Glührohr« ragt zu beiden Seiten des Ofens mit verengtem Durchmesser (ca. 5 mm innere Weite) an der vorderen mit dem Chlorcalciumrohr verbundenen Seite ca. 25 cm, an der hinteren Seite ca. 60 cm aus dem Ofen heraus. Die Gesammtlänge des zu beiden Seiten verengten Glührohres beträgt also ca. 165 cm. Mit dem Ende des Glührohres ist eine Flasche mit 3 procentiger Silbernitratlösung verbunden, welche das den Apparat verlassende Gas, ehe es entweicht, zu passiren hat.

Ueber der Mündung des Trichterrohres befinden sich die Ausflussspitzen zweier [2]) Büretten, von denen eine mit reiner verdünnter Schwefelsäure (ein Raumtheil Säure vom specifischen Gewicht 1.84 zu drei Raumtheilen Wasser) gefüllt ist, während die andere Bürette die Untersuchungsflüssigkeit enthält.

Nachdem der ganze Apparat auf Dichtigkeit geprüft, wird durch Hinzugabe von ca. 30 ccm Schwefelsäure die Wasserstoffentwicklung in Gang gebracht; dann wird, sobald alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, das Glührohr in der ganzen Länge des Ofens zur gelinden Rothglut erhitzt. Scheidet sich nach $^1/_2$ stündigem Glühen kein Arsenspiegel in dem hinteren aus dem Ofen herausragenden Theile des Rohres ab, so sind die angewandten Materialien als genügend rein zu betrachten. (Zink und Schwefelsäure bezogen wir arsenfrei aus der Fabrik von Kahlbaum.)

Man erhitzt jetzt noch den hinteren aus dem Ofen herausragenden Theil des Rohres an drei Stellen in gleichem Abstand von 15 ccm durch je einen Bunsenbrenner zum Glühen und lässt aus der anderen Bürette tropfenweis (ca. 0.5 cm in einer Minute) die arsenhaltige Flüssigkeit in den Kolben fliessen, indem man dafür Sorge trägt, dass die Wasserstoff-Entwicklung stets eine regel-

---

[1]) Bei Anwendung einer geringeren Menge Chlorcalciums gelangt, wie wir gefunden haben, Wasserdampf in das Glührohr, welcher zur Bildung von arseniger Säure Veranlassung giebt.

[2]) Polenske verwendet eine Bürette, welche Schwefelsäure und Arsenflüssigkeit zugleich enthält.

mässig lebhafte ist [1]); d. h. dass man die die Bleilösung passirenden Gasblasen noch eben zählen kann. Man erreicht diese regelmässige Gas-Entwicklung nach unserer Erfahrung dadurch, dass man die Schwefelsäure tropfenweis, ca. 3/4 cm in einer Minute, dem Zink zuführt.

Schon nach einigen Minuten zeigt sich in dem verengten Theile des Rohres hinter dem Ofen ein Arsenspiegel, welcher im Laufe der Entwicklung schwarze metallglänzende Farbe annimmt. Oft scheidet sich auch hinter dem ersten und zweiten einzeln stehenden Bunsenbrenner ein geringer Spiegel ab, während sich bei der beschriebenen Ausführung hinter dem dritten Brenner keine Arsen-Abscheidung mehr kundgiebt; ebensowenig zeigt sich eine bemerkenswerthe Veränderung in der Silberlösung. Sollte hinter dem dritten Brenner dennoch ein Anflug wahrnehmbar sein, so hat man es in der Hand, die Arsenwasserstoff-Entwicklung zu mässigen.

Nach Verlauf einer Stunde befindet sich sämmtliche Arsenflüssigkeit (25 cm) im Apparat; man setzt nun das Erhitzen unter regelmässiger Wasserstoff-Entwicklung während zwei Stunden fort und prüft nach dieser Zeit den sich noch entwickelnden Wasserstoff auf Arsen, indem man den vor dem Ofen hervorragenden Theil des Glührohres ca. 15 cm vom Ofen entfernt durch eine Flamme erhitzt; im gegebenen Falle wird sich ein Arsenspiegel nicht mehr bilden; sollte dennoch ein solcher entstanden sein, so wird derselbe durch die Flamme in den Ofen getrieben und die Prüfung wiederholt.

Ist sämmtliches Arsen abgeschieden, so werden, nachdem das Glührohr im Wasserstoffstrom erkaltet ist, in einem den Apparat in entgegengesetzter Richtung durchströmenden Wasserstoffstrom die etwa gebildeten kleineren Arsenspiegel mit dem grossen vereinigt; letzterer wird dann herausgeschnitten, getrocknet und gewogen. Nachdem der Arsenspiegel in starker Salpetersäure gelöst ist [2]), wird durch Zurückwägen des leeren Röhrchens der Arsengehalt direct gefunden.

---

[1]) Bei zu schwachem Strome setzt sich zuweilen schon vor dem Ofen ein Arsenspiegel ab; namentlich aber ist dann die Gefahr der oben erwähnten Reduction der arsenigen Säure durch das Zink gegeben.

[2]) Man kann auch, namentlich wenn es sich um die Erhaltung des metallischen Arsens handelt, wie bei gerichtlichen Bestimmungen, das mit dem Spiegel herausgeschnittene gewogene Röhrchen in ein weiteres 50 cm langes Verbrennungsrohr hineinschieben, das an einer Seite in eine feine Spitze ausgezogen ist. Durch Erhitzen mit einem starken Brenner treibt man den Spiegel im Wasserstoffstrom in der Richtung nach der Spitze in das weitere Rohr hinein und kann das kleine Röhrchen leer zurückwägen. Ein Festschmelzen des letzteren ist nicht zu befürchten.

Bei der Ausführung der im Nachfolgenden verzeichneten Analysen wurde zu Versuch I und II reine, antimonfreie sublimirte arsenige Säure verwandt. 25 ccm der angewandten Lösung enthielten 0.1105 g arsenige Säure, entsprechend 0.0837 g Arsen.

Bei der III. und IV. Analyse diente arsensaures Kali als Untersuchungs-Substanz; der Arsengehalt des arsensauren Kali wurde in zwei Analysen festgestellt durch Ueberführung desselben in pyroarsensaure Magnesia und Wägung der letzteren.

25 ccm der arsensauren Kalilösung gaben
I. 0.1907 g $Mg_2As_2O_7$, d. h. 0.09227 g As.
II. 0.1907 g $Mg_2As_2O_7$, d. h. 0.09227 g As.

Analysen:

		Angewandt	Gefunden	Verlust
I.	As	0.0837	0.081	0.0027
II.	As	0.0837	0.0832	0.0005
III.	As	0.09227	0.0911	0.00117
IV.	As	0.09227	0.0907	0.00157

Verhalten des Arsenwasserstoffes zu Aetzkali.

Die von uns oben aufgestellte Behauptung, dass Arsenwasserstoff durch Aetzkali zerlegt werde, wird durch folgende Versuche erhärtet.

Dieselbe oben verwandte arsenige Säure wurde in derselben Menge und Concentration in dem soeben beschriebenen Apparate der Zersetzung unterworfen, mit dem Unterschiede in der Anordnung des Apparates, dass sich zwischen dem letzten Chlorcalciumrohr und dem Glührohr ein mit trocknem, festem Aetzkali gefülltes Rohr eingeschaltet befand.

Das Gewicht der Kalischicht betrug bei Versuch I ca. 25 g, bei Versuch II ca. 100 g.

		Angewandt	Gefunden	Verlust
I.	As	0.0837	0.0760	0.0077
II.	As	0.0837	0.0732	0.0105

Zum folgenden Versuche wurden 0.0573 g Arsen des aus Versuch II gefundenen Arsenspiegels in salpeterfreies arsensaures Kali verwandelt und in 25 ccm Wasser gelöst der Zersetzung unterworfen; das Gewicht der eingeschalteten Kalischicht betrug ca. 225 g.

		Angewandt	Gefunden	Verlust
III.	As	0.0573	0.0316	0.0257

Das im Kalirohr zurückgehaltene Arsen konnte leicht durch die Löthrohrreaction erkannt werden. —

Die vorstehend beschriebenen Versuche wollen nicht Anspruch machen auf eine exacte Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens; dazu sind, im Vergleich zu der Schwierigkeit und Umständlichkeit der Ausführung, die Verluste zu gross; wir werden uns aber mit dem Gegenstande weiter beschäftigen und seiner Zeit über weitere Ergebnisse berichten.

Berlin, im Juni 1890. Dr. Kühn's Laboratorium.

Die den vorstehenden Mittheilungen zu Grunde liegenden praktischen Versuche führte Herr O. Saeger aus.

B. Kühn.

---

277. F. W. Semmler: Chemische Untersuchungen über Muscatnussöl und Muscatblüthenöl (Macisöl). I.

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

Die Muscatnüsse und der dieselben umgebende Arillus, die sogenannte Muscatblüthe, liefern ätherische Oele, welche am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen aus denselben dargestellt werden. Muscatnüsse geben bis 8 pCt., Muscatblüthe bis 17 pCt. ätherisches Oel. Schon wiederholt sind diese Oele Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Flückiger sagt über das Macisöl (cf. Pharmacognosie des Pflanzenreichs von Flückiger, S. 980): »Eine genaue Vergleichung der Oele beider Droguen fehlt noch; die Untersuchungen von Schacht (1862), Cloez (1864) und Koller (1865) stehen nicht im Einklange. Der Hauptbestandtheil des Macisöls wird ebenfalls von Terpenen gebildet.« Koller sagt unter anderm, dass sich durch Kälte kein fester Bestandtheil heraustrennen lasse. Ferner hat Wallach in jüngster Zeit über Macisöl gearbeitet (cf. Ann. Chem. Pharm. 227, 288 und 252, 105); er hat in dem Macisöl Pinen (bis 165° übergehend) und Dipenten (175—180°) constatirt. Dies ist im Grossen und Ganzen alles, was wir in chemischer Hinsicht über Macisöl wissen.

Etwas besser ist das Muscatnussöl untersucht. Besonders haben sich die beiden Engländer Gladstone und Wright mit der Untersuchung desselben beschäftigt. Die Angaben beider widersprechen sich aber ebenfalls zum Theil; ich führe Flückiger an S. 975: »Das Oel besteht nach Wright (1873) hauptsächlich aus zwei Terpenen $C_{10}H_{16}$ von verschiedenem Siedepunkte, begleitet von sehr wenig

Cymol $C_{10}H_{14}$. Aus dem sauerstoffhaltigen Antheile wollte Gladstone (1872) ein bei 220° siedendes Oel $C_{10}H_{14}O$ erhalten haben, welches Wright für $C_{10}H_{18}O_2$ zwischen 212 und 218° siedend, erklärt. Letzterer beobachtete ferner in dem Muscatnussöle eine bei 260 bis 290° übergehende Flüssigkeit $C_{10}H_{18}O_2$.« Die für $C_{10}H_{14}O$ charakteristische Schwefelwasserstoffverbindung konnte bisher nicht dargestellt werden. Man will ferner ein festes Stearopten Myristicin erhalten haben; Flückiger hat nachgewiesen (cf. Pharm. Journ. V (1874), 136), dass dies Myristinsäure sei.

In Betreff dieses Stearoptens sind noch zwei Angaben zu erwähnen. John will in dem Muscatnussöl ein Stearopten, welches Salzsäure absorbirt, beobachtet haben und Mulder im Macisöl (Ann. Chem. Pharm. 31, 67).

Im Muscatnussöl soll ferner nach Wright ein bei 300° nicht flüchtiges Harz $C_{40}H_{56}O_5$ vorhanden sein. Diese Angaben widersprechen sich zum Theil. Besonders sind es die hochsiedenden Antheile, für deren Zusammensetzung Formeln angegeben werden, welche zum Theil schon wegen der ungleichen Anzahl der Wasserstoffatome unrichtig sein müssen. Die Schwierigkeit in der Untersuchung gerade dieser Verbindungen liegt einmal in ihrem sehr hohen Siedepunkt, sodann in der geringen Anzahl von Einwirkungsmitteln, welche wir zu ihrer Trennung besitzen. Eine nochmalige Vergleichung und Untersuchung beider Oele war daher durchaus geboten.

Sämmtliche Oele, welche zu folgenden Untersuchungen zur Anwendung kamen, waren aus der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen worden.

Muscatnussöl. Das Rohöl war durchaus farblos, wasserhell und vom Geruch der Muscatnüsse. Das specifische Gewicht betrug bei 15° C. 0.8611; Verbrennungen:

I. 0.1084 g gaben 0.3485 g Kohlensäure = 87.68 pCt. Kohlenstoff, 0.1176 g Wasser = 12.05 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1170 g gaben 0.3792 g Kohlensäure = 87.92 pCt. Kohlenstoff, 0.1244 g Wasser = 11.81 pCt. Wasserstoff.

$(C_5H_8)_2$ erfordert 88.24 pCt. Kohlenstoff, 11.76 pCt. Wasserstoff.

Die Dampfdichtebestimmung ergab die Moleculargrösse 138, erforderlich für $C_{10}H_{16}$ 136. Wir haben es demnach mit einem Terpen zu thun, womit auch der Siedepunkt (bei 8 mm Druck circa 50°) übereinstimmt; es liegen jedoch mehrere Terpene vor; da aber dieselben in vorliegendem Falle von anderer Seite untersucht wurden und noch werden, habe ich ihre nähere Bestimmung unterlassen.

In dem vorliegenden Muscatnussöl waren nur Terpene vorhanden, kein Cymol, kein Myristicol und keine höher siedenden Oele von hohem specifischem Gewicht. Andere Muscatnussöle werden nach dieser Richtung hin noch weiter von mir untersucht; das bisher von

mir untersuchte enthält offenbar die mit Wasserdämpfen zuerst übergehenden Antheile.

Macisöl. Das Macisöl besitzt einen angenehmen, milden Geruch; derselbe kommt einzig und allein den höher siedenden Antheilen zu. Farbe gelb; specifisches Gewicht = 0.9309 bei 14° C.; also ist das Macisöl bedeutend schwerer als das Muscatnussöl. Es war bei gewöhnlicher Temperatur keine Ausscheidung eines festen Körpers wahrzunehmen, noch konnte bei einer Abkühlung auf —10° ein solcher abgeschieden werden. Das Rohöl giebt eine Farbenreaction mit alkoholischem Eisenchlorid, und zwar eine smaragdgrüne. Diese Farbenreaction gehört einem Körper an, welcher sich in den höher siedenden Antheilen findet.

I. 0.1268 g gaben 0.3181 g Kohlensäure = 81.95 pCt. Kohlenstoff, 0.1169 g Wasser = 10.24 pCt. Wasserstoff.
II. 0.0921 g gaben 0.2765 g Kohlensäure = 81.88 pCt. Kohlenstoff, 0.0857 g Wasser = 10.34 pCt. Wasserstoff.

Es liegt ein nicht unbedeutender Sauerstoffgehalt vor. Um die Körper zu trennen, schlug ich den Weg der fractionirten Destillation im Vacuum ein; bei gewöhnlichem Druck mag man noch so vorsichtig erhitzen, es findet immer eine partielle Zersetzung statt, daher auch die verschiedenen Resultate früherer Forscher. Bei 10 mm Druck geht bei circa 35° der erste Tropfen über, das Thermometer steigt schnell bis 48°; von da ab ruhiges Sieden bis 70°; es gehen bis zum Siedepunkt 70° 53 pCt. des Rohöls über; man unterbreche hier die Destillation.

Destillat vollkommen farblos; ohne Farbenreaction, specifisches Gewicht = 0.8601 bei 12° C.; also dasselbe specifische Gewicht wie beim Muscatnussöl; Verbrennung:

0.0927 g gaben 0.2997 g Kohlensäure = 88.18 pCt. Kohlenstoff, 0.1008 g Wasser = 12.08 pCt. Wasserstoff.

Siedepunkt und Dampfdichte (Moleculargrösse = 137, erfordert 136) sprechen für dieselben Terpene wie im Muscatnussöl. Wallach hat in ihnen Pinen und Dipenten festgestellt.

Bei der weiteren Fractionirung wurden alle Antheile, welche bis 114° übergingen, aufgefangen; es waren dies 15 pCt. des ursprünglich angewandten Rohöls. Destillat durchaus farblos; ohne Farbenreaction auf Eisenchlorid. Specifisches Gewicht bei 12° C. = 0.9131, also schwerer als die Terpene.

0.1106 g gaben 0.3293 g Kohlensäure = 81.20 pCt. Kohlenstoff, 0.1090 g Wasser = 10.95 pCt. Wasserstoff, 7.85 pCt. Sauerstoff.

In dieser Fraction muss dem Siedepunkt nach das Myristicol vorhanden sein, dasselbe hat nach Wright die Formel $C_{10}H_{16}O$: 78.95 pCt. Kohlenstoff, 10.525 pCt. Wasserstoff, 10.525 pCt. Sauerstoff.

Es sind dieser Fraction noch geringe Mengen Terpen beigemengt; vergl. Brühl über Myristicol (diese Berichte XXI, 472); die weiteren Untersuchungen über Myristicol habe ich für eine spätere Arbeit zurückbehalten.

Der Rest, welcher im Vacuum bis 114° nicht übergegangen war, betrug 31 pCt.; dunkelgelb, giebt die charakteristische Eisenreaction. In der Kälte war eine geringe Abscheidung von Krystallen wahrzunehmen. Specifisches Gewicht bei 12° C. = 1.0863.

0.1251 g gaben 0.3241 g Kohlensäure = 70.66 pCt. Kohlenstoff, 0.0819 g Wasser = 7.27 pCt. Wasserstoff, 22.07 pCt. Sauerstoff.

Da der Hauptbestandtheil dieser Fraction — geringe Mengen von Myristicol sind noch in ihm enthalten — identisch ist mit dem Hauptbestandtheil eines Oels, welches ich direct unter dem Namen »hochsiedende Antheile des Macisöls« erhielt, so gehe ich sogleich zur Beschreibung des letzteren und seiner Bestandtheile über.

Hochsiedende Antheile des Macisöls. Farbe gelb; bei starker Abkühlung geringe Mengen einer Krystallabscheidung wahrzunehmen. Mit Eisenchlorid tritt smaragdgrüne Färbung auf. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe klar auf; specifisches Gewicht bei 14° C. = 1.1303.

I. 0.2008 g gaben 0.5006 g Kohlensäure = 67.99 pCt. Kohlenstoff, 0.1226 g Wasser = 6.78 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2856 g gaben 0.7061 g Kohlensäure = 67.43 pCt. Kohlenstoff, 0.1734 g Wasser = 6.40 pCt. Wasserstoff.

Aus allen diesen Angaben folgt, dass in den hochsiedenden Antheilen der Körper $(C_{10}H_{18}O_2)_n$ Wright's und das bei 300° nicht übergehende Harz von Schacht $C_{40}H_{56}O_5$ und das von einigen beobachtete feste Stearopten des Muscat- und Macisöls vorhanden sein müssen. Alle angegebenen Formeln können aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben, da es keinem gelungen ist, ein fassbares Derivat darzustellen.

Ich unterwarf dieses hochsiedende Macisöl der fractionirten Destillation im Vacuum. Bei 10 mm geht bei 124° corr. der erste Tropfen über; bald jedoch tritt Stossen und Uebersteigen der Flüssigkeit ein. Ausserdem fand fortwährende, wenn auch nur geringe Wasserabspaltung statt. Es war auch hier aus der Destillation zu erkennen, dass, wenn auch die Hauptmenge zwischen 148 und 158° überging, mindestens 2 Verbindungen vorhanden sein mussten.

Hauptmenge analysirt.

I. 0.2764 g gaben 0.7062 g Kohlensäure = 69.68 pCt. Kohlenstoff, 0.1654 g Wasser = 6.65 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1421 g gaben 0.3624 g Kohlensäure = 69.47 pCt. Kohlenstoff, 0.0891 g Wasser = 6.97 pCt. Wasserstoff.

Die Farbenreaction mit Eisenchlorid leitete mich darauf, dass ein phenolartiger Körper vorliegen könnte. Ich versuchte denselben durch Behandlung des Rohöls mit metallischem Natrium im Vacuum zurückzuhalten; die Einwirkung bei gewöhnlichem Druck führte zu keinem Resultat. Im Vacuum ist die Reaction anfangs eine stürmische, so dass gut gekühlt werden muss. Schliesslich lässt die Reaction jedoch nach, man muss dann erwärmen; führt man damit allmählich fort, so tritt ein Moment ein, wo Natrium, selbst weit über seinen Schmelzpunkt hinaus, keinerlei Einwirkung mehr ausübt. Man destillirt nunmehr im Vacuum ab: es geht von 142—149° b. 10 mm Druck ein Oel vom ersten bis zum letzten Tropfen vollkommen wasserklar mit stark lichtbrechenden Eigenschaften über.

Farbloses Oel der »hochsiedenden Antheile« des Macisöls; Stearopten. Kühlt man beim Abdestilliren über Natrium den Kühler zu stark ab, so bemerkt man alsbald, dass sich Nadeln in dem Kühlrohr absetzen und dass das übergehende Oel plötzlich zu einer schneeweissen krystallinischen Masse erstarrt. Schon diese physikalischen Eigenschaften deuten darauf hin, dass nunmehr ein einheitlicher Körper vorliegt, welcher sich auf die angegebene Weise durch metallisches Natrium heraustrennen lässt.

Der Geruch dieses Stearoptens ist derjenige der Muscatblüthen. Mit Eisenchlorid tritt die Farbenreaction nicht ein; daher ist auch Natrium ohne jede Einwirkung. Specifisches Gewicht bei 25° C. = 1.1501; Schmelzpunkt 30.25° C., jedoch kann es geschmolzen weit unter diese Temperatur abgekühlt werden, ohne dass es erstarrt.

I. 0.1184 g gaben 0.3050 g Kohlensäure = 70.25 pCt. Kohlenstoff, 0.0748 g Wasser = 7.02 pCt. Wasserstoff, 23.21 pCt. Sauerstoff.
II. 0.1169 g gaben 0.2990 g Kohlensäure = 69.76 pCt. Kohlenstoff, 0.0695 g Wasser = 6.61 pCt. Wasserstoff, 23.21 pCt. Sauerstoff.
III. 0.0838 g gaben 0.2151 g Kohlensäure = 70.00 pCt. Kohlenstoff, 0.0492 g Wasser = 6.52 pCt. Wasserstoff, 23.21 pCt. Sauerstoff.
IV. 0.0900 g gaben 0.2312 g Kohlensäure = 70.06 pCt. Kohlenstoff, 0.0562 g Wasser = 6.94 pCt. Wasserstoff, 23.21 pCt. Sauerstoff.

Die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ erfordert 69.9 pCt. Kohlenstoff, 6.8 pCt. Wasserstoff, 23.3 pCt. Sauerstoff.

Die Dampfdichte konnte über die wahre Moleculargrösse entscheiden; da bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck und in Luftatmosphäre stets geringe Zersetzung eintritt, so wurde im Stickstoff die Bestimmung vorgenommen; ich erhielt nach der Methode von Victor Meyer Zahlen, welche die Moleculargrösse 210 und 208 bedingen; da $C_{12}H_{14}O_3$ die Moleculargrösse 206 besitzt, so liegt unzweifelhaft der Körper $C_{12}H_{14}O_3$ vor.

Um die Homogenität des Stearoptens zu beweisen, wurde eine fractionirte Destillation ausgeführt und das Uebergehende in zwei

Theilen aufgefangen. Aber beide Theile hatten dasselbe specifische Gewicht und dieselbe procentische Zusammensetzung; ebenso zeigte sich das Stearopten verschiedener Bereitung stets gleich zusammengesetzt.

Ich habe diesen Körper $C_{19}H_{14}O_3$ Myristicin genannt, da dieser Name früher bereits Anwendung fand für ein Stearopten im Macis- und Muscatnussöl, andererseits jedoch durch die Arbeit Flückiger's, welcher das Stearopten des Muscatnussöls für Myristinsäure, welche er auffand, erklärt, das Vorkommen eines »eigenthümlichen« Stearoptens im Muscatnussöl vorläufig abgewiesen und obiger Name daher frei geworden ist. Neben Myristinsäure ist also noch Myristicin vorhanden.

Dass das Myristicin ein Benzolabkömmling ist, geht aus dem geringen Wasserstoffgehalt sowie aus der Behandlung mit Zinkstaub, welche direct Benzol ergab, hervor.

Ueber die weitere Natur des Myristicin giebt uns sein Verhalten gegen Natrium Aufschluss. Da dasselbe ohne jede Einwirkung selbst in höherer Temperatur ist, sind gewisse Körperklassen, wie Alkohole, Säuren, Phenole u. s. w. durchaus ausgeschlossen. Es muss vielmehr ein Aether sein, die Sauerstoffatome müssen fest gebunden sein, einmal an den Benzolkern, sodann an ein Radical der Fettreihe.

Einen weiteren Einblick in die Constitution des Myristicins gewährt uns sein Verhalten zu den Elementen der Halogengruppe. Dieselben wirken nämlich in der Weise ein, dass sie anfangs unter bedeutender Wärmeentwicklung absorbirt werden; nach längerer Zeit tritt jedoch Substitution ein. Verfährt man in ganz bestimmter Weise, so bekommt man ein Dibromadditionsproduct; mehr als 2 Atome Brom ist das Myristicin nicht im Stande aufzunehmen. Hieraus folgt, dass das Myristicin als Seitenkette ein Radical mit 2 ungesättigten Valenzen besitzt. Die Oxydation muss entscheiden, welches Radical der Allylreihe dies ist.

Dibrommyristicin.

Lässt man Brom in Tetrachlorkohlenstoff auf ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Myristicin einwirken, so tritt bei Kühlung anfangs immer wieder Entfärbung ein; bleibt die Färbung einige Zeit stehen, so setze man kein Brom weiter hinzu; denn sowie sich Bromwasserstoff entwickelt, entstehen ganz unerquickliche Producte, die sich ähnlich wie beim Safrol, Anethol, Asaron u. s. w. sehr schwer trennen lassen. Im vorliegenden Falle gelang es mir nur, auf folgende Weise zu prachtvollen Krystallen zu gelangen. Nach genügendem Bromzusatz bringt man das Ganze sofort unter die Luftpumpe und entfernt Brom, Bromwasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff; es bleibt ein zähflüssiges grünes Oel übrig, welches sich nicht zum Krystallisiren

bringen lässt. Man behandele zunächst mit kaltem Petroläther, welcher die zersetzten Nebenproducte löst und die Luft vollständig abschliesst; sobald alle Verunreinigungen vom Petroläther aufgenommen sind, erstarrt das Ungelöste plötzlich zu weissen Krystallen. Man nehme dieselben mit siedendem Petroläther auf, aus welchem sie in schneeweissen platten Sternen, welche aus Nadeln bestehen, beim Erkalten herauskrystallisiren. Im Vacuum verdampfe man das Lösungsmittel.

Aus Aether umkrystallisirtes Bromproduct:

0.1211 g gaben 0.1732 g Kohlensäure = 39.01 pCt. Kohlenstoff, 0.0422 g Wasser = 3.87 pCt. Wasserstoff.

Aus Petroläther:

0.1970 g gaben 0.2824 g Kohlensäure = 39.09 pCt. Kohlenstoff, 0.0655 g Wasser = 3.69 pCt. Wasserstoff.

Brombestimmung titrimetrisch ergab 43.31 pCt. Brom.

Die Verbindung $C_{12}H_{14}Br_2O_3$ fordert 39.35 pCt. Kohlenstoff, 3.83 pCt. Wasserstoff, 43.72 pCt. Brom, 13.11 pCt. Sauerstoff.

Unzweifelhaft liegt demnach das Dibromadditionsproduct $C_{12}H_{14}Br_2O_3$ = Dibrommyristicin vor; Schmp. 105°.

Analoge, jedoch weit weniger beständige Verbindungen geben Chlor und Jod.

Es ist nun zunächst die Frage, ob das Myristicin als solches in den hochsiedenden Antheilen des Macisöls enthalten ist, oder ob es durch die Behandlung mit Natrium erst aus denselben entstanden ist; sowie ferner, ob neben Myristicin noch andere Körper vorhanden und welches dieselben sind.

Das Myristicin mit seinen angegebenen Eigenschaften könnte ferner als Isomyristicin aufzufassen sein, da durch das Natrium bei der hohen Temperatur eine moleculare Umlagerung ähnlich wie beim Anethol, Safrol, Apiol beim Behandeln mit gewissen Agentien hätte stattfinden können. Es ist aber das Myristicin mit allen seinen angegebenen Eigenschaften bereits im Rohöl vorhanden; denn bei strenger Winterkälte (ca. 17°) lässt sich das Oel im Freien zum theilweisen Erstarren bringen, und die Krystalle könnten durch Filtration und Pressen gereinigt werden. Sie besitzen denselben Schmelzpunkt und Siedepunkt wie das über Natrium destillirte Myristicin.

Neben dem Myristicin ist im Rohöl noch ein phenolartiger Körper in geringen Mengen vorhanden, welcher mit Eisenchlorid die grüne Reaction giebt; ferner erwähne ich noch, dass beim Oeffnen des Vacuumapparats das ganze Oel, soweit die Natriumverbindung das Siedekölbchen bedeckte, prachtvoll dunkelblaugrün durch den Sauerstoff der Luft gefärbt wurde. Die Untersuchungen über diesen Körper sind noch nicht abgeschlossen.

Behandelt man die hochsiedenden Antheile des Macisöls, welche bis 114° nicht destillirten, genau so wie die »hochsiedenden Antheile«,

welche ich direct bekommen hatte, so gelangt man zu demselben Myristicin; man muss nur durch Destillation die zuerst übergehenden Antheile, welche Myristicol enthalten, entfernen. Es sind in Macisöl ungefähr 22 pCt. Myristicin enthalten.

Gladstone untersuchte diese hochsiedenden Antheile, da sie sich zersetzten, nicht weiter. Wright giebt die Formel $C_{10}H_{13}O_2$ an, welche erfordert 72.73 pCt. Kohlenstoff, 7.88 pCt. Wasserstoff, 19.39 pCt. Sauerstoff.

Man erkennt, wie stark dieses Product noch verunreinigt gewesen sein muss und wie weit man hinter der wahren Zusammensetzung zurückblieb.

Unzweifelhaft enthält das Myristicin eine ungesättigte Seitenkette. Oxydationsversuche, welche darauf ausgingen, diese Seitenkette abzuoxydiren, haben vollkommen zu Resultaten geführt. Ueber den erhaltenen neuen Aldehyd und die neue Säure werde ich in der nächsten Mittheilung berichten.

Greifswald, im Juni 1890.

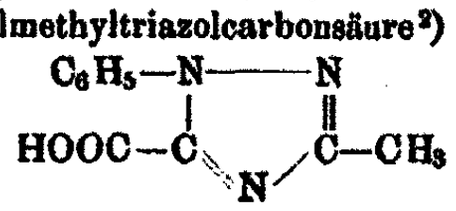
---

278. J. A. Bladin: Ueber die Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonsäure I. — α-Phenyltriazolcarbonsäure.

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

Knorr und Laubmann haben gezeigt [1]), dass die Pyrrolverbindungen durch Kaliumpermanganat vollständig verbrannt werden, dass aber die von Knorr entdeckten Pyrazolverbindungen gegen dieses Oxydationsmittel beständig sind; der Pyrazolkern wird nämlich dabei nicht gesprengt, sondern nur die an diesen gebundenen, offenen Ketten werden zu Carboxylgruppen oxydirt. Der Pyrazolkern ist mithin in dieser Hinsicht beständiger als der Pyrrolkern, d. h. bei einem fünfgliedrigen Kerne mit 2 Stickstoffatomen ist die Bindung zwischen den Atomen fester als bei einem mit nur einem Stickstoffatom. Aber wie verhält sich der Triazolkern, welcher 3 Stickstoffatome hat, gegen Kaliumpermanganat?

Um diese Frage zu beantworten, habe ich die früher von mir beschriebene Phenylmethyltriazolcarbonsäure [2])



[1]) Diese Berichte XXII, 172. [2]) Diese Berichte XVIII, 1547.

mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelt und dabei gefunden, dass der Triazolkern von diesem Oxydationsmittel nicht angegriffen wird, sondern nur das Methyl zu einer Carboxylgruppe oxydirt wird. Die Triazolverbindungen verhalten sich also bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ebenso wie die Pyrazolverbindungen, d. h. die Bindung zwischen den Atomen in dem Kerne wird nicht gesprengt, sondern nur die Seitenketten angegriffen.

Beim Oxydiren der Phenylmethyltriazolcarbonsäure wurde auf folgende Weise verfahren. Die Säure wurde in Kolben in Portionen von 4 g in 10 g 25-procentiger Kalilauge aufgelöst und diese Lösung mit 7—8 g Kaliumpermanganat, in warmem Wasser gelöst, versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein, weshalb die Kolben auf das Wasserbad gestellt wurden. Allmählich fiel nun Braunstein aus, und nach einigen Tagen war die Lösung völlig oder beinahe entfärbt. Der Braunstein wurde nun abfiltrirt (war die Lösung nicht völlig entfärbt, so wurde das überschüssige Permanganat durch einige Tropfen Alkohol zerstört) und mit Wasser gewaschen, wobei immer ein wenig Braunstein durch das Filter ging. Das Filtrat wurde im Wasserbade concentrirt und nach Abkühlung von der kleinen Menge Braunstein und wenig abgeschiedener Kieselsäure filtrirt. Die Lösung wurde durch Schnee oder Kältemischung abgekühlt und mit Salzsäure vorsichtig unter beständigem Umrühren versetzt. Beim Neutralisiren fällt nämlich, nachdem das Kaliumcarbonat zerstört worden ist, sogleich wenn die Lösung sehr concentrirt ist, allmählich dagegen wenn sie verdünnt ist, eine weisse amorphe Masse aus, die aus dem sauren Kaliumsalz der Phenyltriazoldicarbonsäure besteht, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Will man also die Phenyltriazoldicarbonsäure oder ihr saures Kaliumsalz erhalten, so muss das Fällen in der Kälte geschehen, denn die Dicarbonsäure und ebenso das saure Kaliumsalz verliert beim Erwärmen in Lösung sehr leicht Kohlensäure und geht in die α-Phenyltriazolcarbonsäure über[1]).

Dass wirklich der beim Neutralisiren mit Salzsäure erhaltene amorphe Niederschlag aus dem sauren Kaliumsalze der Phenyltriazoldicarbonsäure besteht, geht aus den Analysen hervor:

---

[1]) Wie die Phenylmethyltriazolcarbonsäure verhält sich auch die Phenyläthyltriazolcarbonsäure, jedoch wird diese beträchtlich leichter oxydirt. Ich habe mich davon überzeugt, dass die Reactionsproducte in beiden Fällen dieselben sind. Eine Aethylgruppe, die Wasserstoff in einem Triazolkern substituirt, wird also leichter als eine Methylgruppe vom Kaliumpermanganat angegriffen.

	Berechnet für $C_6H_5 . C_2N_3 . (CO_2)_2KH$	Gefunden		
K	14.4	14.0	14.1	pCt.

Die Untersuchung über die Phenyltriazoldicarbonsäure ist noch nicht abgeschlossen; ich werde in einer folgenden Mittheilung diese beschreiben. Hier werde ich nur über die aus der Dicarbonsäure erhaltene Monocarbonsäure berichten.

α-Phenyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5 . C_2N_3H . CO_2H$.

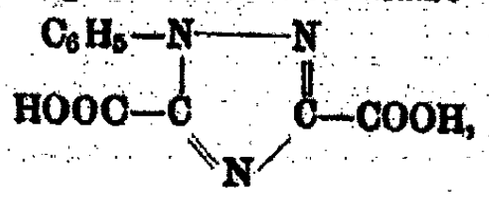
Wie oben erwähnt ist, fällt zuerst beim Neutralisiren des Oxydationsproductes mit Salzsäure in der Kälte das saure Kaliumsalz der Phenyltriazoldicarbonsäure aus. Wird dagegen das Neutralisiren in der Wärme (in siedender Lösung) vorgenommen oder besser die Lösung nebst dem ausgefällten sauren Salze gekocht und etwas mehr Salzsäure zugesetzt, so entweicht Kohlensäure und bald scheidet sich schon während des Kochens, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt ist, die Phenyltriazolmonocarbonsäure in glänzenden Blättern aus. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Beim Erkalten der Lösung erhält man eine reichliche Krystallisation von Phenyltriazolcarbonsäure, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Die Säure enthält kein Krystallwasser. Die Analysen ergaben:

	Berechnet		Gefunden			
C_9	108	57.2	57.3	57.3	57.1	pCt.
H_7	7	3.7	3.9	4.0	4.3	»
N_3	42	22.2	22.5	22.6	22.4	»
O_2	32	16.9	—	—	—	»
	189	100.0 pCt.				

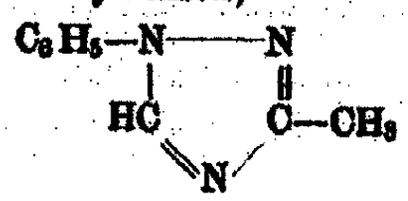
Die α-Phenyltriazolcarbonsäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Eisessig leicht und in Benzol äusserst schwer löslich. Aus Wasser krystallisirt dieselbe in schönen glänzenden Blättern, die unter starker Kohlensäureentwicklung bei 184° C. schmelzen. Die Säure geht dabei in ein Oel über, das wahrscheinlich Phenyltriazol ist, wegen Mangels an Material aber habe ich diese Verbindung noch nicht näher untersucht.

Welche Constitution kommt nun dieser Säure zu? Theoretisch giebt es zwei Phenyltriazolcarbonsäuren:

Aus ihrer Bildung aus der Dicarbonsäure



kann man nicht ihre Constitution folgern. Gelang es aber durch Oxydation des Phenylmethyltriazols,



eine Phenyltriazolcarbonsäure zu erhalten, gleichgültig, ob sie identisch oder nicht mit der aus der Dicarbonsäure erhaltenen wäre, so wäre auch die Constitution dieser Säure bestimmt. Ich habe darum das Phenylmethyltriazol mit Kaliumpermanganat unter denselben Bedingungen wie die Phenylmethyltriazolcarbonsäure zu oxydiren versucht, aber dabei gefunden, dass, obgleich diese Verbindung in Kalilauge unlöslich ist, sie doch äusserst leicht, schon in der Kälte, oxydirt wird. Aus den Reactionsproducten habe ich jedoch keinen einheitlichen Körper ausziehen können. Bis indessen ihre Constitution völlig bewiesen worden ist, nenne ich die Säure α-Phenyltriazolcarbonsäure [1]).

Salze der α-Phenyltriazolcarbonsäure.

Die Alkalisalze sind äusserst leicht löslich.

Das Silbersalz, $C_6H_5.C_2N_3H.CO_2Ag + 1\frac{1}{2}H_2O$, wurde durch Zusatz einer Silbernitratlösung zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes als ein weisser, amorpher Niederschlag erhalten, welcher jedoch leicht krystallinisch wird und in feine Nädelchen übergeht. Es ist sehr schwer löslich und enthält lufttrocken $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, welches bei 120° entweicht.

	Berechnet für $C_6H_5.C_2N_3H.CO_2Ag + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden	
Ag	33.4	33.5	— pCt.
$1\frac{1}{2}H_2O$	8.4	8.1	8.2 »

Das Kupfersalz, $(C_6H_5.C_2N_3H.CO_2)_2Cu$, bildet sich durch Zusatz eines löslichen Kupfersalzes zu einer siedenden Lösung des Ammoniumsalzes oder der freien Säure. Es ist ein hellblauer Niederschlag, der bei sehr starker Vergrösserung unter dem Mikroskope als

[1]) Ich werde bald den Versuch, das Phenylmethyltriazol zu oxydiren, wieder mit grösseren Mengen aufnehmen, um vielleicht bessere Resultate zu erhalten.

krystallinisch erkannt wurde. Es ist fast unlöslich in Wasser und enthält kein Krystallwasser.

Berechnet für $(C_6H_5.C_2N_3H.CO_2)_2Cu$		Gefunden
Cu	14.4	14.4 pCt.

Chlorhydrat der α-Phenyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5.C_2N_3H.CO_2H.HCl$.

Diese Säure zeigt, gleichwie die Phenylmethyltriazolcarbonsäure [1]), auch basische Eigenschaften und giebt mit Mineralsäuren krystallisirende Salze.

Sie wurde in siedender Salzsäure gelöst, und beim Erkalten krystallisirte das Chlorhydrat in kleinen Blättchen aus. Es wird von Wasser in seine Componenten zersetzt. Es enthält kein Krystallwasser.

Berechnet für $C_6H_5.C_2N_3H.CO_2H.HCl$		Gefunden	
HCl	16.2	15.9	15.6 pCt.

Auch mit Salpetersäure giebt die Säure ein wohl krystallisirendes Salz.

Ester der α-Phenyltriazolcarbonsäure.

Der Methylester, $C_6H_5.C_2N_3H.CO_2CH_3$, wurde aus dem Silbersalze (bei 120° C. getrocknet) und Methyljodid dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein. Beim Kochen wurde Jodsilber gebildet; der Ester wurde dann durch Aether ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	59.1	59.4 pCt.
H_9	9	4.4	5.0 »
N_3	42	20.7	— »
O_2	32	15.8	— »
	203	100.0	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether; aus Alkohol krystallisirt derselbe in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 116.5—117° C.

Der Aethylester, $C_6H_5.C_2N_3H.CO_2C_2H_5$, wurde gleichfalls aus dem Silbersalze mit Aethyljodid dargestellt. Er wurde mittelst Aether ausgezogen und durch Auflösen in Benzol und vorsichtiges Fällen vermittelst Ligroïns gereinigt.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2601. Die Diphenyltriazolcarbonsäure, welche ich vorher (diese Berichte XXII, 798) beschrieben, giebt kein Chlorhydrat.

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	60.8	— pCt.
H_{11}	11	5.1	— »
N_3	42	19.4	19.8 »
O_2	32	14.7	— »
	217	100.0	

Die Verbindung ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Aus Benzollösung vorsichtig durch Ligroïn ausgefällt krystallisirt sie in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 72° C.

Amid der α-Phenyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5 . C_2N_3H . CONH_2 + {}^1/_2 H_2O$.

Dieses wurde aus dem Aethylester mit alkoholischem Ammoniak dargestellt. Der Ester wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit starkem Ammoniak versetzt. Beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fing nach einigen Stunden das Amid aus der Lösung zu krystallisiren an und wurde nach 24 Stunden abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Es enthält, aus Wasser krystallisirt, ½ Molekül Krystallwasser, welches nicht im Exsiccator über Schwefelsäure, aber leicht bei 110° C. entweicht.

Die Analysen der bei 110° C. getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	57.4	57.9 pCt.
H_8	8	4.3	4.9 »
N_4	56	29.8	30.0 »
O	16	8.5	— »
	188	100.0	

Die Wasserbestimmungen ergaben:

	Berechnet für $C_6H_5 . C_2N_3H . CONH_2 + {}^1/_2 H_2O$	Gefunden	
$^1/_2 H_2O$	4.6	4.6	4.9 pCt.

Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, besonders in der Wärme, und krystallisirt daraus in asbestähnlichen Nadeln; auch leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel gleichfalls in asbestähnlichen Nadeln. Schmelzpunkt 194° C.

Upsala, im Juni 1890. Universitätslaboratorium.

279. A. Hantzsch: Berichtigung über Cyanaceton.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Hefte der »Berichte« befindliche Notiz über Cyanaceton enthält den Passus, dass das Cyanaceton bisher noch nicht dargestellt und jedenfalls eine höchst veränderliche Substanz sei. Durch die Freundlichkeit des Hrn. E. v. Meyer bin ich in der Lage, diese Angabe persönlich berichtigen zu können: Das Cyanaceton ist von Hrn. Holtzwart im Laboratorium des Hrn. E. v. Meyer im vergangenen Jahre aus dimolecularem Cyanmethyl erhalten und zwar nicht in reinem Zustande isolirt, aber doch jedenfalls mit Sicherheit nachgewiesen worden. (Journ. für prakt. Chem. 39, 239.)

Eine gewisse Entschuldigung, dass diese Thatsache von mir übersehen wurde, liegt in dem Umstande, dass weder das Register des »Journals für praktische Chemie« von 1889 noch das der »Berichte« den Artikel Cyanaceton enthält, und dass diese Substanz auch im Texte der citirten Abhandlung nicht besonders hervorgehoben wird.

Ebenso muss bemerkt werden, dass das Product aus Chloraceton und Cyankalium doch die von Glutz ermittelte empirische Zusammensetzung besitzt. Hr. Obrégia hat inzwischen durch genaue Analysen, Bestimmung des Moleculargewichtes, sowie durch Studium der Umsetzungsproducte bewiesen, dass hier ein »dimoleculares« Cyanaceton vorliegt; wahrscheinlich von der Constitution

$$\begin{array}{l} CH_3 . C(OH) . CH_2 . CN \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CN . CH . CO . CH_3 \end{array}$$

Zürich, den 17. Juni 1890.

---

280. Hugo Schiff: Ueber Quecksilberbenzamid.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Die Angabe von Tafel und Enoch (diese Berichte XXIII, 1553), dass Quecksilberbenzamid durch Jod nicht und beim Kochen damit nur unvollständig zersetzt wird, kann ich nach vor einigen Jahren angestellten Versuchen bestätigen. Auch gegen andere Agentien verhält sich Quecksilberbenzamid merkwürdig stabil. So kann es aus warmer wässriger Kalilauge unverändert umkrystallisirt werden. Mit Jodkalium setzt es sich nicht um und mit Bromäthyl scheidet sich kein Bromquecksilber ab. Man kann die neutrale wässrige Lösung

mit Kupferdrehspähnen kochen, ohne dass Quecksilber ausgeschieden wird, und auch nach wochenlangem Verweilen des Kupfers in der kalten Lösung trat keine Zersetzung ein.

Quecksilberbenzamid in wasserfreiem Aether suspendirt und unter Zusatz von Chlorkohlensäureäther sechs Stunden lang gekocht, erlitt keine Veränderung. Wird absoluter Alkohol statt des Aethers angewandt, dann erfolgt Bildung von Kohlensäureäther und von Salzsäure, welche letztere die Verbindung in Quecksilberchlorid und Benzamid zersetzt. — Dieses Verhalten des Quecksilberbenzamids erinnert an die Stabilität der Merkuramine und Merkuranile, für welch' letztere ich bereits früher (1863) auf ähnliche Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien aufmerksam gemacht hatte. Auch das Benzamid ist der Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers nur schwer zugänglich. E. v. Meyer (Journ. für prakt. Chemie (2) 30, 123) hat dabei, wie es scheint ohne Anwendung eines Lösungsmittels, nur Benzamidchlorhydrat erhalten.

Wurden 8 g Benzamid und 3 ccm Chlorkohlensäureäther mit Alkohol von 95 pCt. zwei Stunden lang rückfliessend erhitzt, dann wurden etwa 2 g Benzamid in Benzoëäther und Salmiak zersetzt und 6 g wurden in Form von Benzamidchlorhydrat wiedergewonnen.

Benzamid löst sich nur wenig in kochendem wasserfreiem Aether. Darin suspendirtes Benzamid wird auch bei sechsstündigem Kochen nicht von Chlorkohlensäureäther angegriffen.

Durch Säuren und Schwefelwasserstoff wird das Quecksilberbenzamid leicht zersetzt.

Florenz. Universitätslaboratorium.

---

281. Hugo Schiff und A. Vanni: Ueber die Toluylenurethane und Oxamethane.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Das bereits von Lussy (diese Berichte VII, 1263) beschriebene Toluylendiurethan wird am besten derart dargestellt, dass man in eine weingeistige Lösung von Toluylendiamin unter Abkühlung und Umrühren Chlorkohlensäureäther tropfenweise einfliessen lässt. Das Diurethan scheidet sich sogleich krystallinisch ab und eine weitere kleine Menge krystallisirt bei Concentration der Mutterlauge aus. Schliesslich erstarrt dieselbe zu einem Gemenge der Chlorhydrate von Toluylendiamin und von Toluylensemiurethan.

Toluylendiurethan, $C_7H_6(NH.CO.OC_2H_5)_2$.

Die bei 137° schmelzende Verbindung ist sehr stabil; sie wird von weingeistigem Ammoniak selbst bei 130—140° kaum angegriffen. Auch Anilin wirkt in weingeistiger Lösung nicht darauf ein. Direct damit erhitzt, bildet sich als Hauptproduct Diphenylharnstoff. — Mit Phenylsenföl tritt das Diurethan ebenfalls kaum in Reaction. Werden beide Substanzen unter Zusatz von Weingeist erhitzt, dann nimmt letzterer an der Umsetzung Theil und diese ist dann eine ziemlich complicirte. Eines der Hauptproducte ist Phenylthiourethan,

$$CS<^{NH.C_6H_5}_{O.C_2H_5},$$

eine geringe Menge von Diphenylharnstoff, nebst einem Gemenge von substituirten Thioharnstoffen, wie es ähnlich aus Toluylendiamin und Schwefelkohlenstoff erhalten wird. Zugleich entsteht Kohlensäureäther und eine geringe Menge eines Aethylsulfocarbonats.

Toluylensemiurethan,

$$C_7H_6<^{NH.CO.OC_2H_5}_{NH_2}$$ [1].

Die aus den letzten Mutterlaugen, wie oben, erhaltenen Chlorhydrate werden in wenig Wasser gelöst und durch Kalilauge gefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist wird das Semiurethan von Toluylendiamin getrennt, durch Kochen mit Kohle entfärbt und so in netzförmig vereinigten, platten Nadeln erhalten, welche bei 90—91° schmelzen, sich sehr leicht in Weingeist, etwas weniger in Wasser lösen. Das Chlorhydrat löst sich sehr leicht in Wasser und giebt ein krystallisirtes Chloroplatinat. Die Analyse des Semiurethans ergab 61.60 Kohlenstoff und 7.33 Wasserstoff. (Berechnet 61.85 Kohlenstoff und 7.16 Wasserstoff.)

Das Semiurethan vereinigt sich direct mit Phenylsenföl, wenn gleiche Moleküle beider unter Zusatz von Alkohol einige Zeit erhitzt werden. Die entstehende Verbindung:

Sulfocarbanil-Toluylenurethan,

$$C_7H_6<^{NH.CO.O.C_2H_5}_{NH.CS.NH.C_6H_5},$$

krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 154—155°. In kaltem Alkohol ist die Verbindung nur sehr wenig löslich. Zugleich mit ihr entsteht noch eine andere, welche in glänzenden, bei 148—150° schmelzenden Blättchen krystallisirt und bei der Analyse die für Diphenylthioharnstoff verlangten Werthe ergab. Bei über-

[1]) Diese Verbindung ist diese Berichte XX, 2125 nach einer Göttinger Dissertation von Mönkeberg, aber ohne jegliche Angabe von Eigenschaften, citirt.

schüssigem Phenylsenföl entsteht der Thiobarnstoff in grösserer Menge. Zugleich entstehen noch verschiedene andere, zum Theil in Alkohol wenig lösliche schwefelhaltige Körper, von welchen der Diphenylthiobarnstoff am besten durch kochenden verdünnten Weingeist getrennt wird.

Von den zu erwartenden zwei Isomeren des Toluylensemiurethans haben wir, auch bei Abänderung des Darstellungsverfahrens, bis jetzt nur die obige Verbindung allein erhalten. Es soll aber deren Darstellung von den Nitrotoluidinen aus versucht werden.

Toluylenoxamethane.

Wird Toluylenoxamethan nach F. Tiemann (diese Berichte III, 222) dargestellt, dann enthält die Mutterlauge noch das löslichere Toluylendioxamethan, $C_7H_6(NH.C_2O_2.OC_2H_5)_2$, welches bei 130° schmilzt. Wird bei der Darstellung dieser Verbindungen Alkohol von 90—95 pCt. angewandt, dann bildet sich bei längerem Kochen auch noch freie Amidotolyloxamsäure, $C_7H_6<^{NH.C_2O_2.OH}_{NH_2}$, welche in Alkohol nur sehr wenig löslich ist und kleine harte, bei 222—224° schmelzende Krystalle bildet.

Wird eine absolut-alkoholische Lösung von Toluylenoxamethan mit Phenylsenföl erwärmt, so erstarrt die Masse beim Erkalten zum Krystallbrei. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man aus der heiss filtrirten Lösung zunächst kleine gelbliche Krystalle von Sulfocarbanil-Toluylenoxamethan,

$$C_7H_6<^{NH.C_2O_2.O.C_2H_5}_{NH.CS.NH.C_6H_5}$$

welche, wie das entsprechende Urethanderivat, bei 154—155° schmelzen. In der Mutterlauge befinden sich noch zwei andere krystallisirbare schwefelhaltige Verbindungen, deren eine in glänzenden bei 136—138° schmelzenden Blättchen sich ausscheidet, von welchen aber bis jetzt keine genügend stimmenden Analysen vorliegen. Ein in warmem Alkohol nur sehr wenig lösliches, bei 198° schmelzendes gelbes Krystallpulver führte zur Formel: $C_7H_6<^{NH.C_2O_2}_{NH.CS}>N.C_6H_5$ und ist wohl aus obiger Verbindung unter Austritt von Alkohol entstanden.

Die Toluylenoxamethane sind ziemlich reactionsfähige Verbindungen und mittelst derselben haben wir eine Reihe von zum Theil unter sich isomeren Abkömmlingen erhalten, welche meist gut krystallisiren, darunter auch gemischte Urethane und Oxamethane. Von den Derivaten des Toluylendioxamethans sind einige durch intensiv süssen Geschmack charakterisirt. Wir werden auf diese Verbindungen später zurückkommen.

Florenz. Universitätslaboratorium.

282. Ossian Aschan: Zur Kenntniss der Oxanilsäure.

(Eingegangen am 23. Juni.)

1. Darstellung.

Die alte, von Laurent und Gerhardt, den Entdeckern der Oxanilsäure, herrührende Darstellungsweise [1]) giebt auch bei genauem Arbeiten eine wenig gute Ausbeute. Es sind hauptsächlich zwei Umstände, welche diese verringern, erstens, dass man beim Schmelzen des Anilins mit Oxalsäure eine verhältnissmässig hohe und schwer zu controllirende Temperatur anwenden muss, wodurch statt Oxanilsäure viel Oxanilid gebildet wird, und zweitens, dass die Isolirung der Säure auf der Anwendung des Calciumsalzes beruht, welches, einmal ausgeschieden, in kochendem Wasser ziemlich unlöslich ist; auch wirkt die nachher zugesetzte Schwefelsäure schwer auf die so erhaltenen, verdünnten Lösungen des Salzes ein. Durch folgende, etwas veränderte Darstellungsweise bekommt man bessere Ausbeuten.

20 g Anilin und 25 g wasserfreie Oxalsäure werden in einem Kolben im Oelbade erhitzt. Die Wasserabspaltung beginnt bald und ist bei 130—140° sehr lebhaft. Wenn die Temperatur innegehalten wird, so ist die Umsetzung beim Anwenden eines genügend grossen Oelbades nach 1 Stunde beendigt. Das Product, welches fast vollkommen wasserlöslich ist, wird nach dem Erkalten pulverisirt und in 300—400 ccm Wasser auf einmal unter Kochen gelöst. Man filtrirt, wenn nöthig, heiss und lässt erkalten. Hierbei scheidet sich das saure Anilinsalz der Oxanilsäure in grossen, schwach gelbgefärbten Blättern ab, die nach dem Filtriren und Waschen mit kaltem Wasser fast frei von Oxalsäure sind. Aus 20 g Anilin erhält man 24 g des trockenen Salzes.

Zur Abscheidung der freien Säure erhitzt man eine Mischung von 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1.2 aus 1 Volum concentrirter Säure und 4 Volumen Wasser bereitet) und 400 ccm Wasser zum Kochen und trägt 50 g des Anilinsalzes allmählich in die Lösung ein, wobei es sich beim Umschütteln löst. Man kocht noch etwa 2 Minuten und lässt erkalten. Die Lösung sammt der auskrystallisirten Oxalsäure wird mit 200 ccm Aether, der die Säure überaus leicht auflöst, ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der etwas gelbgefärbte Rückstand aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt. Will man ein ganz farbloses Präparat erhalten, so kocht man die Wasserlösung mit Thierkohle. In dieser Weise habe ich aus 100 g Anilin 73 g Oxanilsäure erhalten, während man nach dem alten Verfahren höchstens 15—20 g erhält.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 68, 15.

2. Einige Salze.

Im Folgenden will ich einige neue Beobachtungen über die Salze der Oxanilsäure mittheilen. Die oxanilsauren Salze sind überhaupt schwer löslich und zeigen eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen verdünnte Säuren, weshalb die Wasserlösung der freien Säure von den meisten Metallsalzen gefällt wird. Klinger hat früher[1]) in dieser Weise die normalen Calcium- und Baryumsalze durch Fällen mit Calcium- resp. Baryumchlorid erhalten. Ich habe nun das normale Silbersalz beim Versetzen der in Wasser aufgelösten Säure mit Silbernitrat erhalten. Analyse;

	Berechnet	Gefunden
Ag	39.71	39.59 pCt.

Bleinitrat und Mercurichlorid geben in derselben Weise krystallinische, unlösliche Niederschläge.

Die Salze der Alkalimetalle zeigen auch das gleiche Verhalten. Wenn eine nicht zu verdünnte Wasserlösung der Oxanilsäure (1 : 20) mit concentrirten Lösungen von Alkalisalzen versetzt wird, so scheiden sich die entsprechenden sauren Salze der Oxanilsäure krystallinisch aus.

Das saure Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}N_2O_6K + H_2O$, wurde mit Kaliumnitrat erhalten; werden die Lösungen warm gemischt, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in langen, platten Prismen aus, welche in kaltem Wasser schwerlöslich sind.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.66	4.45 pCt.
K	10.10	9.81 »

Das saure Ammonsalz wird in derselben Art mit Salmiaklösung erhalten und besteht aus wasserhellen Prismen; seine physikalischen Eigenschaften stimmen mit den diesbezüglichen Angaben Gerhardt's und Laurent's, welche dasselbe aus dem normalen Salz mit Salzsäure dargestellt haben, gänzlich überein, weshalb es nicht analysirt wurde.

Das saure Natriumsalz wurde durch Fällen mit Natriumnitratlösung dargestellt. Es besteht aus glänzenden Krystallblättern, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Weil sich das Salz schon bei 100° zersetzt, musste die Krystallwasserbestimmung ausbleiben.

Ber. für $C_{16}H_{13}N_2O_6Na + 3H_2O$	Gefunden
Na 5.75	5.75 pCt.

Das wasserfreie Salz hätte 6.54 pCt. Natrium erfordert.

---

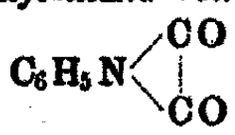
[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 265.

Als eigenthümlich für die Oxanilsäure kann also hervorgehoben werden, dass ihre Wasserlösung von den meisten Metallsalzlösungen gefällt wird; die Alkalisalze geben hierbei schwer lösliche saure Salze, während die Salze anderer Metalle die entsprechenden neutralen Salze geben.

3. Das Chlorid.

Die Darstellung und Untersuchung des Chlorids, $C_6H_5NHCO.COCl$, beansprucht deshalb einiges Interesse, weil es das Chloratom am Ende einer am Benzolkern hängenden Seitenkette $-N-C-C-$ enthält. Wenn eine Bindung zwischen den äussersten Kohlenstoffatomen und dem Benzolkern bewirkt werden könnte, so würde der Kern

welchen die Indolderivate enthalten, gebildet. Andererseits könnte die Condensation, unter der Voraussetzung, dass das Chlorid genügend stabil wäre, auch derart verlaufen, das ein Derivat des noch unbekannten Oximids, oder Phenyloximid von der Formel



entstände. Obwohl der Versuch diesen Voraussetzungen nicht entsprach, was auf der Unbeständigkeit des Chlorids bei höherer Temperatur beruht, so sind doch die Ergebnisse dieser Untersuchung meiner Ansicht nach einer kurzen Beschreibung werth.

Zuerst versuchte ich das Chlorid durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das mit wasserfreiem Aether überschichtete Natriumsalz darzustellen. Hierbei wurde nach dem Abdestilliren des Aethers ein bald erstarrendes Oel erhalten, welches die Reactionen des vermutheten Oxanylchlorids[1]) zeigte. Indessen enthielt das Product auch freie Oxanilsäure, die offenbar von den in dem Aether vorkommenden Spuren von Wasser herrührte. Ich sah mich deshalb nach einer anderen Methode um und entschloss mich für die Anwendung von Phosphorpentachlorid, obwohl dieser Körper auch in anderer Weise einwirken könnte; Wallach und andere Forscher haben nämlich gefunden, dass das in den Säureamiden vorkommende Carbonylsauerstoffatom sich leicht gegen 2 Atome Chlor ersetzen lässt, wenn Phosphorpentachlorid darauf einwirkt. In diesem Falle könnte man also statt des Oxanylchlorids auch eine Verbindung $C_6H_5NH.CCl_2.COOH$ oder (nach Abspaltung von Chlorwasserstoff) $C_6H_5N:CClCOOH$ erwarten. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, verläuft die Reaction

[1]) Der Kürze halber gebe ich dem Radical $C_6H_5NHCOCO$ — den Namen Oxanyl.

gleichwohl normal unter Bildung von Oxanylchlorid. Nach einigen orientirenden Versuchen operirte ich in folgender Weise, wodurch man gute Ausbeuten erhält.

15 g bei 100° getrocknete und gepulverte Oxanilsäure wurden mit 19 g Phosphorpentachlorid in einem kleinen Kolben vermischt und das Gefäss ca. 2 Minuten in einem kochenden Wasserbade gehalten. Die Reaction wird hierdurch sehr lebhaft und vollzieht sich in kurzer Zeit, nachdem der Kolben aus dem Bade entfernt worden ist; man erhält so eine fast klare Mischung von Phosphoroxychlorid und Oxanylchlorid, während viel unlösliches Oxanilid[1]) bei niedriger Temperatur und verlängerter Dauer der Einwirkung entsteht. Das Reactionsproduct wird nachher mit soviel trocknem Petroleumäther (Siedepunkt 60 – 80°) unter Erwärmung vermischt, bis sich das Oel völlig gelöst hat, die Lösung warm filtrirt, wenn nöthig, und in einen Exsiccator über gebrannten Kalk gestellt. Beim Erkalten scheiden sich ölige Tröpfchen ab, die indessen bald erstarren und die Flüssigkeit mit einer grossblätterigen Krystallmasse erfüllen. Nach einigen Stunden wird das Chlorid auf der Wasserpumpe schnell abfiltrirt, mit Petroleumäther gewaschen und auf porösen Thonplatten im Exsiccator getrocknet. Es stellt eine weisse, lockere Masse dar, welche zur Analyse nochmals aus dem nämlichen Lösungsmittel umkrystallisirt wurde. Die Analyse musste gleich nach dem Trocknen ausgeführt werden, weil das Chlorid gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich ist. Es zieht selbst von der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure Feuchtigkeit an, wie aus folgenden Analysen hervorgeht: I. und II. sind nach 16stündigem, III. nach 6stündigem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure, IV. und V. gleich nach dem Trocknen über Kalk ausgeführt.

	Berechnet	Gefunden				
	für $C_6H_5NHCOCOCl$	I.	II.	III.	IV.	V.
Cl	19.33	17.01	17.48	18.83	19.30	19.19 pCt.

Das Oxanylchlorid bildet grosse, glasglänzende Blätter oder platte Prismen, welche bei 82.5° schmelzen. Wenn die Temperatur über den Schmelzpunkt gesteigert wird, so beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Wie zu erwarten war, ist das Chlorid sehr reactionsfähig; es wurde sein Verhalten zu Anilin, zu alkoholischem Ammoniak und zu Wasser studirt, ebenso seine Umwandlungen beim Erhitzen.

---

[1]) Wie ich früher gefunden habe, zerfällt die Oxanilsäure beim Erhitzen auf 160° nach der Gleichung $C_6H_5NHCO.COOH = CO + CO_2 + C_6H_5NH_2$. Es scheint mir nicht unmöglich, dass dieselbe Zersetzung auch bei niedrigerer Temperatur unter dem Einfluss des Chlorwasserstoffs oder des Phosphoroxychlorids eintreten könnte. Das gebildete Anilin würde demnach mit dem Oxanylchlorid Oxanilid bilden.

Wenn das Chlorid mit alkoholischer Anilinlösung behandelt wird, so entsteht unter Erwärmung ein in Alkohol schwer löslicher Körper, der aus kochendem Eisessig in grossen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt, welche bei 246—247° schmelzen, und auch im Uebrigen die Eigenschaften des Oxanilids zeigt.

Löst man das Chlorid in alkoholischem Ammoniak, so wird es heftig zersetzt. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser schied sich ein farbloser Körper aus, welcher, aus Weingeist umkrystallisirt, als eine mikrokrystallinische Masse erhalten wurde; durch seinen Schmelzpunkt, bei 223—224° liegend, und seine leichte Sublimirbarkeit (er wird hierbei als leichte, baumwollenähnliche Masse erhalten) zeigt sich der Körper mit dem von Klinger früher dargestellten Phenyloxamid oder Oxanylamid identisch.

Hieraus, wie auch aus dem Verhalten des Chlorids gegen viel Wasser, wobei Oxanilsäure regenerirt wird, wie ich später zeigen werde, geht hervor, dass der fragliche Körper das wahre Oxanylchlorid und nicht sein Isomeres (siehe oben) darstellt.

Gegen Wasser verhält sich das Oxanylchlorid verschieden, je nachdem man viel oder wenig Wasser zu der Zersetzung anwendet. Mit viel Wasser wird es momentan in Oxanilsäure verwandelt, welche, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 150—151° zeigt. Zur Identifizirung wurde noch das Silbersalz dargestellt und analysirt.

Ber. für $C_8H_6NO_3Ag$		Gefunden
Ag	39.71	39.46 pCt.

Wird das Chlorid dagegen mit wenig Wasser, etwa das halbe Gewicht, zusammengebracht und die Mischung sogleich gut gerieben, so entsteht bald eine ziemlich heftige Reaction. Unter beträchtlicher Erwärmung entweichen gasförmige Producte, aus Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd bestehend, und es bleibt eine feste, trockene Masse zurück, welche ausser kleinen Mengen von Anilinchlorhydrat und Oxanilsäure fast ausschliesslich aus Oxanilid besteht, wie eine nähere Untersuchung derselben ergab. Die Zersetzung verläuft hierbei offenbar nach der Formel:

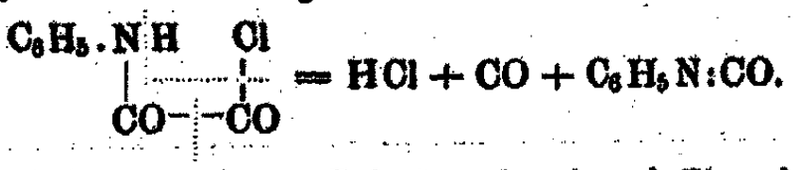
$$2C_6H_5NHCOCOCl + H_2O = 2HCl + CO + CO_2 + (C_6H_5NH)_2C_2O_2.$$

Durch diese Reaction wird die öfters beobachtete Bildung von Oxanilid aus dem Chlorid, wenn dieses an feuchter Luft langsam zersetzt oder aber aus wasserhaltigem Ligroïn oder Benzol umkrystallisirt wird, erklärlich.

Die Zersetzung, welche das Chlorid beim Erhitzen erleidet, wurde in folgender Weise näher studirt. 20 g Substanz wurden im Fractionirkolben über freier Flamme erhitzt. Sobald der Schmelzpunkt erreicht worden war, begann eine lebhafte Entwickelung von Gasen, welche mit grün gesäumter Flamme brannten und mit Ammoniak weisse

Salmiaknebel gaben; dagegen wurde Barytwasser nicht von den Gasen getrübt. Als die Temperatur im Kolben bis auf 160° gestiegen war, fing ein Oel an zu destilliren, dessen Menge schliesslich bis auf 10 g stieg. Als nichts mehr überging, wurde die Operation unterbrochen; im Kolben blieb ein kleiner, gelbgefärbter Rückstand, der wesentlich aus Oxanilid bestand und offenbar seine Entstehung Nebenreactionen verdankte.

Bei erneuter Destillation wurde das erhaltene Oel farblos und bei 161—163° kochend erhalten. Es besitzt einen sehr penetranten Geruch und greift die Schleimhäute heftig an. Weil das Oel, mit Wasser zusammengebracht, unter Kohlensäureentwickelung den bei 236° schmelzenden Diphenylharnstoff ergab, mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit Phenylharnstoff von dem Schmelzpunkte 144—145° und mit Anilin, in Alkohol gelöst, Diphenylharnstoff bildete, so erwies es sich hierdurch als Carbanil, welches auch den genannten Siedepunkt und ähnliche Eigenschaften besitzt. Seine Entstehung aus dem Oxanylchlorid kann folgenderweise veranschaulicht werden:



$$C_6H_5.NH\,Cl \;\dots\; CO{-}CO = HCl + CO + C_6H_5N{:}CO.$$

Ob hierbei zuerst (unter Salzsäureabspaltung) Phenyloximid von der Formel

$$C_6H_5N\begin{cases}CO\\|\\CO\end{cases}$$

entsteht, welches später unter Abgabe von Kohlenoxyd Carbanil bildet, lasse ich unentschieden, weil ich, trotz vorsichtig geleiteter Zersetzung, keine andere Producte als die genannten auffinden konnte.

Da die Ausbeute an Carbanil eine ziemlich gute ist, könnte diese Reaction vielleicht zur Darstellung dieses ziemlich schwer zugänglichen Körpers dienen, besonders da die Oxanilsäure nunmehr nach dem angegebenen Verfahren leicht zu erhalten ist. Hierbei braucht man nicht zuerst das reine Oxanylchlorid darzustellen, sondern verfährt etwa in folgender Weise: 20 g reine, von dem Krystallwasser sorgfältig befreite Oxanilsäure wird in eine kleine Retorte eingeführt und 27 g Phosphorpentachlorid zugemischt. Man erhitzt ca. 2 Minuten im kochenden Wasserbade und führt die Reaction somit rasch zum Ende (siehe oben). Das ölige Reactionsproduct wird nachher über freiem Feuer destillirt und im Destillate das Carbanil von dem Phosphoroxychlorid durch Fractioniren getrennt. Nach dreimaliger fractionirter Destillation habe ich so aus 20 g Oxanilsäure 10—12 g Carbanil erhalten, was einer Ausbeute von ca. 75 pCt. entspricht.

Helsingfors. Laboratorium der Universität.

283. Ossian Aschan: Ueber die Constitution des α-Dibromhydrins.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die Angaben, welche über die Dibromhydrine in der chemischen Literatur zu finden sind, geben keine sicheren Beweise für die Isomerie dieser beiden Körper. Was ihre Entstehung betrifft, so stellt man bekanntlich das α-Dibromhydrin durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Glycerin dar; hierbei kann aber ebensogut das unsymmetrische β-Dibromhydrin entstehen, weil man im Voraus nicht bestimmen kann, welche Hydroxyle durch Brom ersetzt werden. Dagegen ist die Constitution des β-Dibromhydrins schon durch seine Entstehung aus dem Allylalkohol sicher festgestellt. Was seine physikalischen Eigenschaften angeht, so sind die Angaben darüber so schwebend, dass auch in dieser Hinsicht keine Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage vorliegen. Für die α-Verbindung geben Berthelot und Luca[1]) den Siedepunkt 219°, Zolle[2]) 214—220° an; das specifische Gewicht ist zu 2.11 bei 18° angegeben. Für β-Dibromhydrin haben Tollens und Münden[3]) den Siedepunkt 212—214°, Weber[4]) 219° gefunden; von dem letztgenannten Autor ist das specifische Gewicht zu 2.16 bei 0° angegeben worden. Selbst habe ich gefunden, dass jenes bei 212—214°, dieses bei 213—215° siedet; diese Siedepunkte sind zwar uncorrigirt, aber mit demselben Normal-Thermometer bestimmt. Hierdurch angeregt, habe ich einige Versuche zur endgültigen Klarlegung der Constitution des α-Dibromhydrins vorgenommen.

Bevor ich zur Beschreibung der Resultate dieser Untersuchung übergehe, will ich zu der früher[5]) mitgetheilten Darstellung dieses Körpers, welche auf der Anwendung von Brom und Phosphor statt fertigen Phosphortribromids beruht, bemerken, dass man beim Arbeiten im grösseren Maassstabe rothen Phosphor anwenden muss, weil die gelbe Modification gefährliche Explosionen veranlassen kann. Die Entstehung ähnlicher explosiver Körper ist bekanntlich auch bei der Darstellung von Allyljodid aus Glycerin, Jod und gelbem Phosphor beobachtet worden, besonders wenn man grössere Substanzmengen verarbeitet. Ich wende deshalb nunmehr immer rothen Phosphor an, und zwar 25 g desselben auf 300 g Glycerin, welches sich in einem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 101, 69.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 174, 96.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 167, 224.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 221, 84.
[5]) Diese Berichte XXI, 2890.

400 ccm fassenden Erlenmeyer'schen Kolben befindet; zu der Mischung lasse ich nachher 350 g Brom durch einen Tropftrichter zeitweise und ganz allmählich zufliessen, wobei die Masse mit dem Ausflussrohr des Trichters umgerührt wird. Wenn die untere Oeffnung desselben nahe an dem Boden des Gefässes gehalten wird, so wird aller Bromwasserstoff vollständig verschluckt. Weil die Operation wegen der starken Erhitzung zeitweise unterbrochen werden muss, verarbeitet man zur Zeitersparung zwei Portionen gleichzeitig; während das Brom in das eine Gefäss eingeführt wird, kühlt sich das zweite mittlerweile ab. Das Reactionsproduct wird nachher in der früher angegebenen Weise abgeschieden und gereinigt. Bei der Destillation darf man nicht mehr als 30—40 g auf einmal verarbeiten, weil sonst Zersetzung unter Bildung von Acrolein und Epibromhydrin oft eintritt. Aus 600 g Glycerin habe ich derart durchschnittlich 160 g reines α-Dibromhydrin erhalten.

Zuerst stellte ich zur Charakterisirung der beiden Dibromhydrine ihre Essigsäureester dar. Essigsäureanhydrid verhält sich äusserlich etwas verschieden zu den beiden Hydrinen. Während die Reaction beim Mischen gleicher Theile Anhydrid und α-Dibromhydrin sogleich unter Erwärmung eintritt, kann dasselbe bei der β-Verbindung nicht wahrgenommen werden. Nach einstündigem Erhitzen bei etwa 120° ist die Reaction indessen in beiden Fällen beendigt, wonach die Ester durch fractionirte Destillation leicht gereinigt werden können.

Aceto(α)-Dibromhydrin siedet constant bei 227—228° und stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit schwach esterartigem Geruch dar, deren specifisches Gewicht 1.8248 bei 16° ist. Beim Stehen am Licht färbt es sich bald bräunlich. Analyse:

	Ber. für $C_5H_8O_2Br_2$	Gefunden
Br	61.54	60.78 pCt.

Das Aceto(β)-Dibromhydrin gleicht der α-Verbindung gänzlich. Siedepunkt 227—228°; spec. Gew. 1.8281 bei 16°. Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Br	61.54	61.02 pCt.

Beim Mischen der Dibromhydrine (1 Mol.) mit kalter concentrirter Salpetersäure (2 Vol. vom spec. Gew. 1.5) lösen sich beide ohne nennenswerthe Erwärmung leicht auf. Nach einigen Minuten scheidet sich der Salpetersäureester der β-Verbindung ölig aus, während die Lösung, welche das α-Dibromhydrin enthält, keine Veränderung zeigt; nach 12 stündigem Stehen mit Wasser wird auch in diesem Falle ein Oel erhalten, welches jedoch nicht einheitlich ist, indem es stark nach den Oxydationsproducten des α-Dibromhydrins riecht und selbst im Vacuum beim Destilliren zersetzt wird. Dagegen lässt sich der Ester der β-Verbindung rein darstellen. Er siedet constant bei 106—107°

unter einem Druck von 26 mm und stellt ein schweres, dickflüssiges Oel dar. Analyse:

	Ber. für $C_3H_6Br_2NO_3$	Gefunden
Br	60.33	60.49 pCt.

Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, liefert das Verhalten der beiden Dibrombydrine zum Essigsäureanhydrid und zu concentrirter Salpetersäure in der Kälte keine sicheren Anhaltspunkte zur Klarlegung ihrer Isomerie. Ich sah mich deshalb nach anderen Mitteln um, und entschloss mich, das Verhalten des α-Dibrombydrins zu Oxydationsmitteln zu studiren, und zwar die Einwirkung der Salpetersäure in der Wärme, weil Tollens und Münden früher [1]) dieses Agens auf das β-Dibrombydrin angewandt hatten, wobei α-β-Dibrompropionsäure erhalten worden war. Wenn dem α-Dibrombydrin die gewöhnlich angenommene Constitution eines symmetrischen Dibromisopropylalkohols zukäme, so würde bei der Oxydation symmetrisches Dibromaceton oder dessen Oxydationsproducte entstehen.

Die Oxydation wurde ganz in derselben Weise vorgenommen, wie Tollens und Münden angeben. 50 g α-Dibrombydrin wurde in eine untubulirte Retorte eingeführt, deren Hals in eine wohl abgekühlte Vorlage ausmündete, 100 g Salpetersäure (1.48) zugemischt und der Apparat vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die bald eintretende starke Reaction vorüber war, wurde die Flüssigkeit solange im Wasserbade erhitzt, etwa 10 Stunden, bis nichts mehr überging. Die Vorlage enthält dann zwei ungefähr gleich grosse Schichten; unter der Salpetersäure befindet sich ein schweres, fast schwarzes Oel, welches abgehoben, in Aether aufgelöst und mit Sodalösung gewaschen wurde, bis keine sauren Körper mehr abgegeben wurden. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand näher untersucht. In der Retorte blieben nach der Oxydation einige Gramme einer öligen Flüssigkeit.

Der Rückstand der Aetherextraction stellte eine schwere, schwach gefärbte Flüssigkeit mit eigenthümlichem, scharfem Geruch dar, welche sehr flüchtig mit Wasserdampf und sogar mit den Dämpfen des Aethers war. Es schlugen die Versuche fehl, den Körper zu destilliren, weil er sich unter gewöhnlichem Druck bei 100° unter Abgabe brauner Dämpfe zersetzt; unter 17 mm geht er anscheinend unzersetzt bei 78 bis 79° über, das Destillat ist aber auch in diesem Falle etwas bräunlich gefärbt und auch nicht einheitlich, wie die Untersuchung ergeben hat. Eine Brombestimmung des destillirten Körpers ergab 55.49 pCt. Brom, was auffallend war, da das Dibromaceton 78.43 pCt. erfordert. Dies wurde jedoch dadurch erklärt, dass der Körper stickstoffhaltig war und auch übrigens ganz andere Eigenschaften als das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 222.

Dibromaceton zeigte; so deutete seine Fähigkeit mit Alkalimetallen zu gut krystallisirten Verbindungen zusammenzutreten, auf eine Nitrokohlenstoffverbindung.

Da die Kaliumverbindung des erhaltenen Körpers in kaltem Wasser schwer löslich war, wurde sie zur Reindarstellung desselben benutzt. Zu diesem Ende wurde das undestillirte Reactionsproduct in starkem Alkohol aufgelöst und eine absolut-alkoholische Kaliumhydratlösung unter Kühlung hinzugefügt, bis nichts mehr ausfiel. Der schwere, lichtgelbe Niederschlag wurde dann abfiltrirt, gut ausgewaschen und in wenig kochendem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten schieden sich aus der dunkelgelben Flüssigkeit grosse, anscheinend rhombische Krystalle ab, welche in absolutem Alkohol unlöslich waren. Die Kaliumverbindung verpufft, wenn man sie rasch erhitzt, wird aber bei schwach gesteigerter Erwärmung bei etwa 200° ruhig zersetzt.

Analyse:

	Gefunden		Ber. für $CKBr(NO_2)_2$
K	17.81	17.73	17.50 pCt.
Br	35.63	—	35.87 »

Aus dieser Verbindung, welche ihrem Aeusseren nach chemisch rein erschien, wollte ich nachher den freien Nitrokörper darstellen, was jedoch nicht gelang, denn das Oel, welches mit verdünnten Säuren abgeschieden wurde, zersetzte sich langsam unter Gasentwicklung.

Wie aus obigen Analysen hervorgeht, enthält die salzartige Verbindung Kalium und Brom in denselben Verhältnissen, wie die Kaliumverbindung des Bromdinitromethans. Diese ist früher von Kachler und Spitzer[1]) bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Dibromcampher erhalten worden und genau untersucht. Die Eigenschaften des oben beschriebenen Körpers stimmen mit den Angaben der genannten Autoren vollkommen überein.

Dass hier wirklich ein Nitrokohlenstoff vorliegt, wird auch dadurch sehr wahrscheinlich, dass Chancel[2]) gefunden hat, dass Ketone und secundäre Alkohole der Fettreihe, wenn sie mit starker Salpetersäure oxydirt werden, Dinitroderivate der Kohlenwasserstoffe geben; so wird beispielsweise Dinitroäthan aus Diäthylketon gebildet. Obwohl es dem genannten Autor nicht gelungen ist, das gewöhnliche Aceton in Dinitromethan zu verwandeln, so scheint die Reaction nach dem Obigen auch in diesem Falle vor sich zu gehen, wenn der gebromte Alkohol oder gebromtes Aceton vorliegt. Es hat sich wahr-

[1]) Monatshefte 4, 558.
[2]) Diese Berichte X, 287; XV, 1495.

scheinlich bei der Oxydation in erster Linie Dibromaceton gebildet, welches später in das entsprechende Dinitromethan zerfällt.

Der in dem Destillationsgefässe nach erfolgter Oxydation gebliebene Rückstand wurde jetzt näher untersucht. Er wurde mit wenig Wasser versetzt, wobei eine kleine Menge eines indifferenten Oeles ungelöst blieb, die wässerige Schicht auf dem Wasserbade verdunstet und im Exsiccator getrocknet. Nach einigen Tagen erstarrte die Flüssigkeit krystallinisch; die Krystalle wurden gut ausgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. In dieser Weise wurde eine kleine Quantität, etwa 0.2 g, einer brombaltigen Säure erhalten, welche bei 47° schmolz und an feuchter Luft zerfliesslich war. Eine Brombestimmung ergab Folgendes:

	Gefunden	Ber. für $C_3H_3BrO_2$	Ber. für $C_3H_4Br_2O_2$
Br	55.92	57.59	68.97 pCt.

Obwohl die Eigenschaften der Säure und auch die Analyse [1]) darauf hindeuteten, dass Monobromessigsäure bei der Oxydation gebildet worden war, so war es für die Frage nach der Constitution des α-Dibromhydrins wichtig, diese Säure in ganz reinem Zustande darzustellen, um den Nachweis zu erbringen, dass wirklich Bromessigsäure und nicht etwa $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure, das Oxydationsproduct des β-Dibromhydrins, vorläge. Zu diesem Ende wurde eine neue Oxydation vorgenommen, die Reaction aber etwas früher abgebrochen. Es wurde jetzt etwa 1 g der reinen Säure erhalten, welche den Schmelzpunkt 48—49° zeigte. Die Analyse des Silbersalzes, welches durch Fällen der wässerigen Lösung der Säure mit Silbernitrat erhalten worden war, ergab Folgendes:

	Gefunden		Ber. für $C_2H_2BrO_2Ag$.
Ag	42.81	42.93	43.09 pCt.

Es war somit bewiesen, dass ausser Bromdinitromethan nur Monobromessigsäure, aber keine $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure bei der Oxydation des α-Dibromhydrins entsteht, und demnach kommt diesem die gewöhnlich angenommene Constitution des symmetrischen Dibromisopropylalkohols zu.

Zum Vergleich wurde noch die Oxydation des isomeren β-Dibromhydrins mit Salpetersäure, genau nach der Angabe von Tollens und Münden (l. c.) ausgeführt. Hierbei entstand sehr wenig (nur etwa 3 g) öliger Destillationsproducte, aber viel (ungefähr das gleiche Gewicht des angewandten Dibromhydrins) rückständige $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure, welche den Schmelzpunkt 64° und sonst alle Eigen-

[1]) Der Mindergehalt der Substanz an Brom beruht auf einer kleinen Beimengung von Oxalsäure, deren Anwesenheit leicht qualitativ nachzuweisen war.

schaften dieses Körpers zeigte. Wie oben erläutert worden ist, giebt das α-Dibrombydrin dagegen viel Destillat und wenig von der Monobromessigsäure.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass reines, aus Epichlorhydrin dargestelltes α-Dichlorhydrin mit concentrirter Salpetersäure eine ganz ähnliche Zersetzung erleidet. Ich erhielt in diesem Falle ziemlich viel feste Monochloressigsäure (Siedepunkt 185—190°; Chlorgehalt 37.89; 38.00 pCt. statt berechnete 37.57 pCt.) und verhältnissmässig wenig von der Kaliumverbindung des Chlordinitromethans, welche der Bromverbindung äusserlich ganz ähnlich war. Sie bildet grosse, gelbe Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol leichter löslich sind, als das Bromdinitromethankalium.

Helsingfors, Laboratorium der Universität.

284. Ossian Aschan: Zur Geschichte der Umlagerungen in der Allylreihe.

(Eingegangen am 23. Juni.)

In einer früheren Mittheilung [1]) wurden unter Anderm einige Versuche erwähnt, welche die Synthese des Trimethylenalkohols durch die Einwirkung von metallischem Natrium auf α-Dibromhydrin bezweckten, die indessen nicht zum erwünschten Resultate führten; statt des Trimethylenalkohols entstand der isomere Allylalkohol.

Aehnliches haben frühere Versuche mit dem α-Dichlorhydrin ergeben. Hübner und Müller [2]) erhielten bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die ätherische Lösung des erwähnten Körpers Allylalkohol und Tornoë, der denselben Versuch sehr sorgfältig wiederholt hatte, konnte nur constatiren, dass Allylalkohol als hauptsächliches Reactionsproduct auftritt. Zu der Zeit, als die Untersuchungen von Hübner und Müller ausgeführt wurden, waren geschlossene Kerne mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen noch nicht bekannt; die Entstehung des Allylalkohols wurde deshalb zu jener Zeit damit erklärt, dass ein dreiatomiger geschlossener Kern nicht existiren könnte, weshalb eine Umlagerung erfolgen müsste. Seit der Entdeckung des Trimethylens durch Freund und Gustavson, welche diesen Körper als ein beständiges und wohl charakterisirtes Individuum

[1]) Acta Soc. Scient. Fenn. 1888.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 159, 173.

erkannten, hat diese Erklärungsweise ihre Berechtigung eingebüsst; ein Trimethylenalkohol muss existiren können. Die Frage, warum eine Umlagerung zu Allylalkohol in den genannten Fällen erfolgt, repräsentirte deshalb ein interessantes Problem, dessen Erklärung einer eingehenden Untersuchung werth war.

In Betreff der vorliegenden Reaction, nämlich der Einwirkung von Natrium auf die symmetrischen Dihalogenhydrine, kommt man unschwer zu dem Schlusse, dass solche Zwischenproducte entstehen müssen, welche die Bildung des Trimethylenalkohols verhindern, während die des Allylalkohols aus ihnen ganz natürlich erfolgt. Diese Wahrscheinlichkeit hat mich veranlasst, die Reaction näher zu verfolgen und die durch dieselbe erzeugten Producte eingehender zu studiren.

Zuerst wurde der Gang der Zersetzung, die das α-Dibromhydrin beim Erhitzen erleidet, näher untersucht. Die Reaction tritt oftmals ein, wenn man grössere Mengen dieser Substanz destillirt, und zwar nahe an dem Siedepunkt, bei 208—210°; eine gewaltige Gasentwicklung erfolgt jetzt, und weisse, Bromwasserstoff enthaltende Dämpfe gehen in die Vorlage über, wo sich eine stechend riechende Flüssigkeit, welche die Schleimhäute stark angreift, ansammelt. Die Temperatur sinkt zugleich bis auf 195—200°. Als nichts mehr überdestillirte und der Rückstand im Gefässe zähe geworden war, stellte das Destillat ein schweres, bräunlich gefärbtes Oel dar, dessen Gewicht etwa das halbe des angewandten Dibromhydrins ausmachte. Es wurde mit verdünnter Salzsäure tüchtig geschüttelt, wobei Bromwasserstoff und die scharf riechende Substanz aufgelöst wurden, und die ungelöste schwerere Schicht, welche die Hauptmenge ausmachte, mit geglühter Potasche getrocknet und destillirt. Durch dreimaliges Fractioniren wurde eine bei 138—140° constant siedende Hauptfraction als farbloses, schweres Oel erhalten, welches einen angenehmen, an Aethylenbromid erinnernden Geruch hatte. Diese Verbindung erwärmt sich stark mit concentrirter Chlor- und Bromwasserstoffsäure und löst sich darin; die entstandenen Producte zeigten nach der Reinigung die Siedepunkte des α-Chlorbromhydrins bei 197°, resp. des α-Dibromhydrins bei 212—214°. Das Oel war somit Epibromhydrin, welches bei 138—140° siedet. Analyse:

	Ber. für C_3H_5BrO	Gefunden
Br	58.40	58.23 pCt.

Um die scharf riechende Substanz zu isoliren, wurde die Sodalösung, die zum Waschen des Reactionsproductes angewandt worden war, destillirt. Das Destillat enthielt unzweifelhaft Acroleïn; die Lösung zeigte nämlich, ausser dem empfindlichen Geruch und der unbehaglichen Wirkung auf die Schleimhäute, reducirende Eigen-

schaften, indem sie eine ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirte.

Das α-Dibromhydrin wird somit beim Erhitzen in Bromwasserstoff, Epibromhydrin und Acroleïn zerlegt, unter welchen das Epibromhydrin in weitaus grösserer Menge entsteht. Die Reaction vollzieht sich demnach nach den Formeln:

$$C_3H_6Br_2O = C_3H_5BrO + HBr$$
$$C_3H_6Br_2O = C_3H_4O + 2HBr.$$

Ferner verdienen hier einige Versuche einer Erwähnung, die ich von der Voraussetzung ausgehend angestellt habe, dass Trimethylenalkohol resp. dessen Essigsäureester leichter entstehen würde, wenn der Hydroxylwasserstoff des α-Dibromhydrins durch Acetyl ersetzt wäre.

Zu dem Ende wurden 27.5 g (2 At.) fein zerschnittenes Natrium mit absolutem[1]) Aether übergossen und 150 g (1 Mol.) reines α-Dibromhydrinacetat von dem Siedepunkt 227—228° zugegeben. Der Kolben, welcher die Flüssigkeit enthielt, war mit Rückflusskühler versehen und wurde noch von Aussen mit kaltem Wasser von der Temperatur 10° gekühlt. Die Reaction begann sogleich unter schwacher Gasentwicklung und war nach etwa 48 Stunden beendigt. Um die Bildung hochsiedender Producte möglichst zu vermeiden, wurde der Zufluss des Kühlwassers so geregelt, dass sich der Aether niemals zum Kochen erwärmte, was sonst ohne Kühlung immer geschieht. Die Reactionsflüssigkeit wurde zur Lösung des Kochsalzes mit Wasser versetzt, die ätherische Schicht, welche eine zähflüssige braune Masse enthielt, abgeschieden und der Aether abdestillirt. Aus dem verhältnissmässig geringen Rückstande, etwa 30 g, wurden durch Fractioniren zwei Hauptfractionen erhalten, die eine bei 97—100°, die andere bei 134—138° siedend. Jene erwies sich als eine Mischung von Allylalkohol und Allylacetat, diese wurde auf ihr Vermögen hin, sich mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren zu den entsprechenden Dihalogenhydrinen zu verbinden, als Epibromhydrin erkannt.

Die geringe Ausbeute an niedriger siedenden Producten und die weitaus grössere Menge undefinirbarer Verbindungen, die bei der Reaction entstehen, zeigen, dass diese trotz der niedrigen Temperatur ziemlich complicirt verläuft. Dass Wasser hierbei entsteht und dass α-Dibromhydrin freigemacht wird, scheint mir sehr wahrscheinlich, weil Epibromhydrin und Allylalkohol unter den fassbaren Producten der Reaction zu finden sind.

Dieser Befund, dass Epibromhydrin bei der beschriebenen Reaction entsteht, veranlasste mich zu untersuchen, ob sich nicht dieser

---

[1]) Der Aether war mit Calciumchlorid entwässert und dreimal über metallischem Natrium destillirt.

Körper auch unter den Producten der Umsetzung zwischen Natrium und dem freien α-Dibromhydrin, wobei Allylalkohol in grösserer Menge entstand, zu finden wäre. In der That gelang es mir, aus einer grösseren Quantität (100 g) des Dibromhydrins nach dem Ende der Reaction eine geringe Menge einer zwischen 130—140° siedenden bromhaltigen schweren Flüssigkeit mit dem angenehmen Geruch des Epibromhydrins zu erhalten, welche sich in concentrirter Chlor- und Bromwasserstoffsäure unter Erwärmung zu Verbindungen auflöste, die in viel Wasser löslich waren. Die spärliche Ausbeute erlaubte zwar nicht eine Reinigung durch wiederholte Destillation, weshalb sie nicht analysirt werden konnte, doch hatte ich das Epibromhydrin schon mehrmals unter Händen gehabt, weshalb mir seine Erkennung in diesem Falle keine Schwierigkeiten machte. Ich glaube mich nicht zu irren, wenn ich die erhaltene Verbindung für Epibromhydrin erkläre. Tornoë, der die Einwirkung von Natrium auf das α-Dichlorhydrin studirte, hat ausserdem einige Angaben mitgetheilt, welche andeuten, dass das entsprechende Epichlorhydrin bei dieser Reaction entsteht. Er sagt nämlich [1]), dass der Allylalkohol, den er bei seinen Versuchen erhielt, nicht chlorfrei war, und dass die anscheinend sehr flüchtige chlorhaltige Verbindung durch fractionirte Destillation nicht abzutrennen war, was aber beim Digeriren mit Kaliumhydrat gelang. Wenn man bedenkt, dass das Epichlorhydrin einen Siedepunkt hat, der den des Allylalkohols nur um einige Grad übersteigt, so kann in Frage gestellt werden, ob nicht diese chlorhaltige Verbindung Epichlorhydrin gewesen sei. Dass der von mir erhaltene Allylalkohol von einer ähnlichen Verunreinigung frei war, würde aus dem um 30—40° höheren Siedepunkte des Epibromhydrins erklärlich sein.

Aus dem Obigen erhellt, dass das Epibromhydrin häufig unter den Zersetzungsproducten des α-Dibromhydrins zu finden ist. Dass seine Entstehung aus dieser Verbindung bei der Einwirkung von Natrium, auch in Abwesenheit von Wasser, nicht schwer zu erklären ist, geht aus folgenden Formeln hervor:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2Br \end{array} + Na = \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CH_2Br \end{array} + H; \qquad \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CH_2Br \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2Br \end{array}\!\!\diagup\!\!\!\diagdown O + NaBr.$$

Es sei noch erwähnt, dass Tornoë [2]) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf α-Dichlorhydrin, ausser einer geringen Ausbeute an Allylalkohol, eine grössere Menge Epichlorhydrin erhalten hat. Nach dieser Analogie dürfte aus dem Dibromhydrin Epibromhydrin

[1]) Diese Berichte XXI, 1286.
[2]) Diese Berichte XXI, 1290.

entstehen. Hieraus wird auch ersichtlich, wie leicht die Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Oxydbildung aus dem Moleküle der symmetrischen Dihalogenhydrine erfolgt.

Aus dem Vorigen geht nun mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Epibromhydrin das erste Product der Einwirkung von Natrium auf das *α*-Dibromhydrin ist. Dass der Trimethylenalkohol nicht mehr entstehen kann, nachdem jene Verbindung einmal gebildet worden ist, sieht man ohne Weiteres ein.

Meine zweite Aufgabe war demnach das zweite Moment der Reaction, nämlich die Bildung des Allylalkohols aus dem intermediär entstandenen Epibromhydrin aufzuklären. Ich will an dieser Stelle die Bemerkung vorausschicken, dass, obwohl sich die zu gebende Erklärung viel auf dem Gebiete der Wahrscheinlichkeiten bewegen wird, sie gleichwohl meiner Ansicht nach die einzige mit unseren Kenntnissen vereinbare ist.

Bevor ich hierzu übergehe, will ich an einige Reactionen erinnern, welche ihrerseits zur Entscheidung dieser Frage beitragen werden. Zincke hat bekanntlich die wohl gegründete Behauptung ausgesprochen [1]), dass überhaupt alle zweiwerthigen Alkohole, welche die beiden Hydroxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, die sogen. Pinakone, bei einer durch verschiedene Reagentien hervorgerufenen Wasserabspaltung, zuerst ohne Umlagerung Oxyde (Anhydride oder Aether) geben sollen, die bei weiterer Einwirkung in Aldehyde oder Ketone übergehen, von denen die Aldehyde vorzugsweise auftreten. Durch diesen Satz wird zum Beispiel die Entstehung von Aldehyd aus Aethylenglycol [2]), die Bildung von Brenztraubensäure aus Weinsäure [3]) und Glycerinsäure [4]) u. s. w. erklärt. In der citirten Abhandlung erwähnt Zincke auch die Bildung des Acroleïns aus Glycerin als der genannten allgemeinen Reaction angehörig.

Auch andere Beispiele für eine ähnliche Umlagerung sind bekannt. Schon längst weiss man ja, dass immer Acetaldehyd in den Fällen entsteht, wobei man die Bildung des Vinylalkohols erwarten könnte; in ähnlicher Weise ist die Entstehung von Aceton statt eines ungesättigten tertiären Alkohols beobachtet worden.

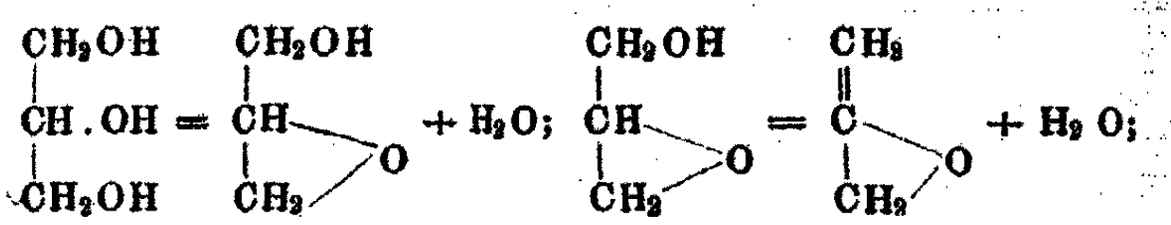
Erlenmeyer hat bekanntlich die Ansicht ausgesprochen [5]), dass diese und ähnliche Reactionen, von denen noch viele weitere Beispiele angeführt werden könnten, auf einem allgemeinen Princip beruhen.

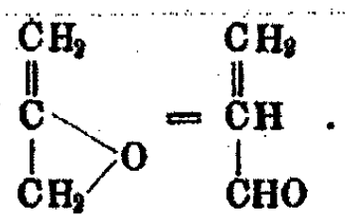
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 61.
[2]) Würtz, Ann. Chem. Pharm. 108, 86.
[3]) Erlenmeyer, diese Berichte XIV, 321.
[4]) Menschutkin, diese Berichte XI, 679.
[5]) Diese Berichte XIII, 309 und XIV, 321.

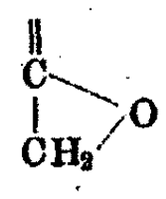
Nach ihm sind einige Atomcombinationen, welche ungesättigt sind und zugleich Hydroxyl enthalten, ziemlich unbeständig und gehen leicht durch die Wärme oder durch chemische Einwirkung in andere Gleichgewichtslagen über; hierbei entstehen Aldehyde oder Ketone. Das Gleichgewicht der Atome ist in jenem Falle als labil, in diesem als stabil zu betrachten.

Wollte man auf die genannten, von Zincke und Erlenmeyer hervorgehobenen Thatsachen gestützt, die Entstehung von Acrolein aus Glycerin erklären, was uns beiläufig am meisten interessirt, so kann sie durch folgende Reactionsformeln anschaulich gemacht werden:





Hiernach sollte die Acroleïnbildung auf der intermediären Bildung eines ungesättigten Oxydes, das sich im Entstehungsmomente umlagert, beruhen. Hier sei bemerkt, dass v. Baeyer früher [1]) eine andere diesbezügliche Theorie aufgestellt hat, wobei er eine Wanderung der Hydroxyle durch gleichzeitige Abspaltung und Anlagerung von Wasser annimmt. Indessen scheint es mir unwahrscheinlich, dass sich Wasser bei einer bis auf 200—300° zu schätzenden Temperatur und in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen anlagern könnte. Nach dem Obigen ist andererseits die Annahme, dass die in dem genannten ungesättigten Oxyde vorkommende Gruppe



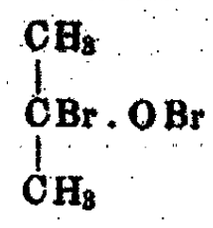
ein neues Beispiel für solche unbeständige Atomcombinationen darstellt, zulässig und wird sogar nothwendig, wenn man die Reactionen zu erklären versucht, wodurch Acrolein, wie früher gesagt wurde, aus α-Dibromhydrin und auch aus dem von Linnemann [2]) entdeckten

---

[1]) Diese Berichte III, 70.

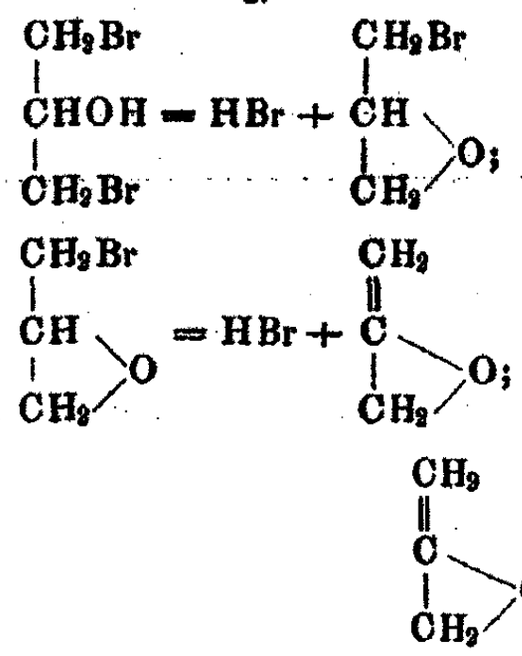
[2]) Ann. Chem. Pharm. 125, 307.

Bromadditionsproducte des Acetons, dem sog. Acetondibromid, entsteht. Diesem Körper kommt wohl die Formel

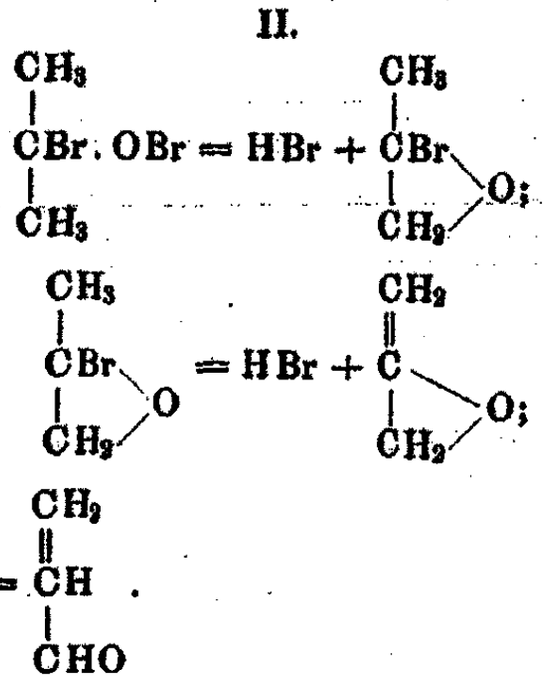


zu, welche einzig die Addition des einwerthigen Broms zu dem Aceton erklärt; aus ihm entsteht nun beim Erhitzen unter Anderem auch Acroleïn. In diesen beiden Fällen kann die Acroleïnbildung kaum anders geschehen, als in folgender Weise:

I.



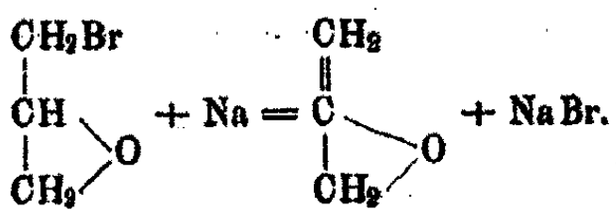
II.



Das ungesättigte Oxyd, welches das Endproduct der Wasserabspaltung aus Glycerin und, nach obigen Formeln, der Bromwasserstoffabspaltung aus α-Dibrombydrin und aus Acetondibromid dargestellt, wäre also als die labile Modification des Acroleïns zu betrachten, wenn man diesem Körper die gewöhnlich angenommene Aldehydformel beilegt. Die Möglichkeit ist indessen nicht ausgeschlossen, dass das Acroleïn wirklich oxydartig constituirt wäre, weil ein Körper dieser obenstehenden Structur, ähnlich dem Epihydrinalkohol und dessen Essigsäureester, schon bei gewöhnlicher Temperatur Silberlösung reduciren und gleich anderen Oxyden sich mit Natriumbisulfit und Cyanwasserstoff verbinden muss, Reactionen, die das Acroleïn als Aldehyd charakterisiren. Hier sei noch bemerkt, dass dem Acroleïn auch früher eine oxydartige Structur beigelegt worden ist, nämlich von Wislicenus[1]). Diese Frage mag jedoch hier nicht weiter berührt werden. Nach dieser etwas langwierigen Abweichung will

[1]) Diese Berichte IV, 523.

ich zu meinem eigentlichen Thema zurückkehren. Wie früher gezeigt wurde, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass Epibromhydrin das erste Product der Einwirkung sei. Das zweite Natriumatom wirkt jetzt auf Epibromhydrin unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein:



Eine Reaction dieser Art gehört freilich zu den ungewöhnlichen. Trotz fleissigen Suchens habe ich kein Beispiel dafür finden können, dass metallisches Natrium Bromwasserstoff abspaltet, indessen ist es nicht undenkbar, dass sich das freie Metall unter gewissen Umständen seinem Hydrat ähnlich verhält und Halogenwasserstoff wegnimmt. Uebrigens kann man diese Annahme auch entbehren, wenn man in Betracht zieht, dass Spuren von Wasser immer in der Reactionsflüssigkeit zu finden sind; einerseits sind die letzten geringen Spuren des in Aether vorkommenden Wassers[1]) schwer zu entfernen, andererseits ist eine Bildung von Wasser durch die Nebenreactionen nicht ausgeschlossen. Wenn also Wasser Theil an der Reaction nimmt, so wird Natriumhydrat gebildet, welches Halogenwasserstoff abspaltet; hierbei wird Wasser immer zurückgebildet, weshalb eine geringe Menge hinreichend ist, um grosse Quantitäten von Epibromhydrin zu zersetzen.

Ich will hierzu noch bemerken, dass Tornoë[2]) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf in wasserhaltigem Aether aufgelöstes Epichlorhydrin Allylalkohol erhalten hat. Diese Reaction wäre schwer verständlich, wenn man nicht Acroleïn, resp. dessen labile Modification, als intermediäres Product annimmt. Ferner entsteht nach meiner Erfahrung immer Acroleïn, wenn überschüssiges Natriumhydrat auf Epichlorhydrin, bei der Darstellung desselben aus α-Dichlorhydrin, einwirkt.

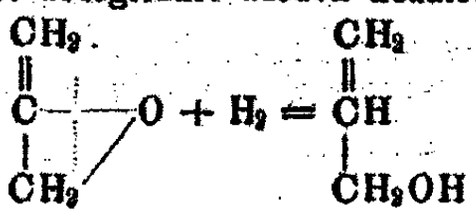
Nachdem sich die oxydartige labile Modification des Acroleïns in die stabile umgewandelt hat und Acroleïn somit entstanden ist, so wirken die zwei Wasserstoffatome, welche bei den beiden früheren Phasen der Reaction zwischen Natrium und α-Dibromhydrin übrig geblieben sind, darauf ein, unter Bildung von Allylalkohol. Hierbei kann man sich auch denken, dass die oxydartige Modification, ohne

---

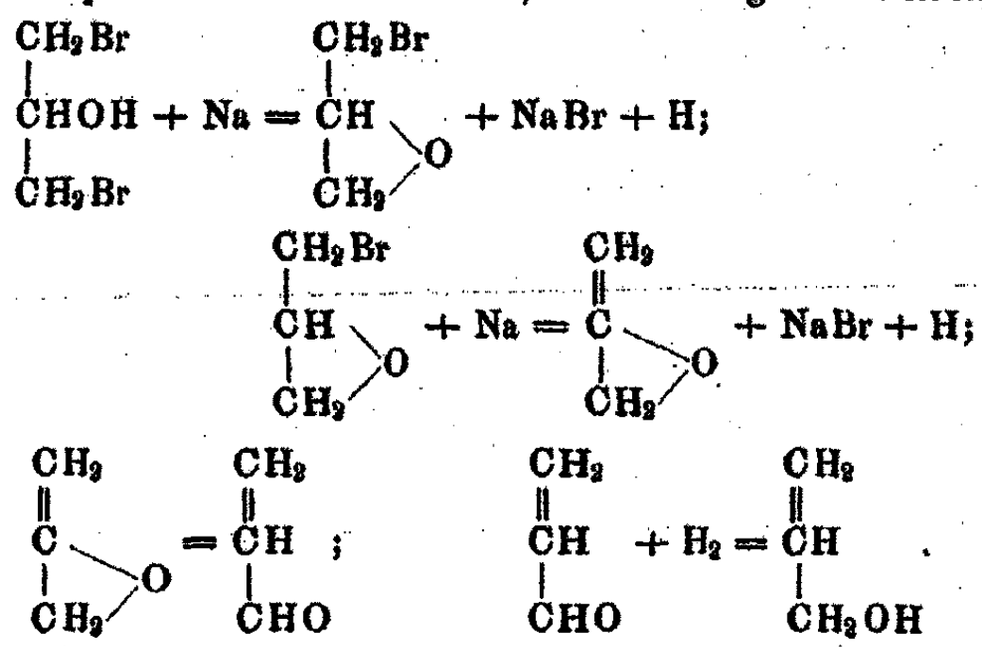
[1]) Ich habe mehrmals gefunden, dass Aether, welcher nach mehrtägigem Stehen mit Chlorcalcium dreimal über Natrium rectificirt worden ist, noch immer mit frisch zerschnittenem Natrium Wasserstoff entwickelt.

[2]) Diese Berichte XXI, 1290.

vorhergegangene Umlagerung, durch den nascirenden Wasserstoff direct in Allylalkohol übergeführt werden könnte:



Um die Uebersicht zu erleichtern, mögen zum Schlusse die Reactionen, wodurch der Verlauf der Einwirkung von Natrium auf *a*-Dibromhydrin veranschaulicht wird, nochmals angeführt werden:



Schliesslich will ich bemerken, dass ich mir nicht diese Reactionen als scharf von einander getrennt, sondern neben einander und gleichzeitig verlaufend denke.

Helsingfors. Laboratorium der Universität.

---

285. M. Schöpff: *o*-Nitrodiphenylamin und einige Derivate.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 24. Juni.)

Vor einiger Zeit [1]) habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von *o*-Chlornitrobenzol auf Anilin allerdings in nur geringer Menge *o*-Nitrodiphenylamin entsteht. Da ich diesen Körper in etwas grösserer Menge brauchte, namentlich das durch Reduction daraus entstehende *o*-Amidodiphenylamin, suchte ich die Ausbeute durch geringe Ab-

[1]) Diese Berichte XXII, 903.

änderung der Versuchsbedingungen zu verbessern. Zunächst wandte ich statt der Chlorverbindung die entsprechende Bromverbindung an, da die Bromverbindungen vielfach besser einwirken; dann wurde an Stelle des Alkohols als Lösungsmittel überschüssiges Anilin angewendet; auch Glycerin, das sich in ähnlichen Fällen gut bewährt hat, kann benutzt werden, nur ist die Dauer der Einwirkung dann entsprechend zu verlängern. Die Bildung von gefärbten Nebenproducten lässt sich in keinem Falle ganz umgehen, da ihre Menge mit der Dauer der Einwirkung zunimmt, diese aber mindestens drei Stunden erfordert, wenn man eine einigermaassen befriedigende Ausbeute erhalten will. Das Reactionsproduct giesst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an, treibt unverändertes Bromnitrobenzol mit Wasserdämpfen über, das durch Spuren von mitgerissenem Nitrodiphenylamin orange gefärbt erscheint. Beim Erkalten scheidet sich das Anfangs ölige Nitrodiphenylamin in festem Zustande ab, das in Alkohol aufgenommen, zur Entfernung der färbenden Nebenproducte mit Thierkohle gekocht und aus der heissen Lösung auf Zusatz von Wasser beim Erkalten in schön orange gefärbten, rhombischen Blättchen gefällt wird. Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe bei 75° gefunden.

Es scheint, dass man auf einem anderen Wege die Ausbeute noch erhöhen kann, indem man das *o*-Bromnitrobenzol sulfurirt und die entstandene *p*-Brom-*m*-nitrobenzolsulfosäure zunächst mit Anilin behandelt; es entsteht nach der Gleichung:

$$NO_2 . C_6H_3 <^{Br}_{SO_3H} + C_6H_5 . NH_2 = HBr + NO_2 . C_6H_3 <^{NH . C_6H_5}_{SO_3H}$$

m-Nitro-*p*-anilidobenzolsulfosäure (*o*-Nitrodiphenylamin-*p*-sulfosäure), die durch Behandlung mit Salzsäure im Einschlussrohr fast quantitativ in *o*-Nitrodiphenylamin von grosser Reinheit übergeführt wird. Herr Paul Fischer, der diesen Versuch ausgeführt hat, wird darüber seinerzeit berichten.

Die Darstellung eines Acetylderivates des *o*-Nitrodiphenylamins gelang weder durch Einwirkung von Acetylchlorid, noch mit Hülfe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr; es wurde stets unverändertes *o*-Nitrodiphenylamin wiedergewonnen, was dadurch zu erklären ist, dass der ohnehin schwach basische Charakter des Diphenylamins durch den Eintritt der Nitrogruppe noch mehr abgeschwächt ist. Um zu der Acetylverbindung zu gelangen, wurde versucht, durch Einwirkung von metallischem Kalium eine dem Diphenylaminkalium entsprechende Nitroverbindung herzustellen, die dann mit Acetylchlorid den gewünschten Körper liefern konnte, doch hatten die Versuche bisher keinen Erfolg.

Es wurden bei einem dieser Versuche aus der alkalisch-alkoholischen Lösung sehr schön ausgebildete Krystalle des *o*-Nitrodiphenylamins erhalten, deren krystallographische Bestimmung Hr. Dr. Fock mit gewohnter Liebenswürdigkeit ausgeführt hat. Hr. Dr. Fock, dem ich hierdurch meinen verbindlichsten Dank ausspreche, theilt mir über das Ergebniss Folgendes mit:

»Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.4678 : 1 : 0.6709.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\}\,0\,P,\quad b = \{010\}\,\breve{P}\,\infty,\quad o = \{111\}\,P$$

$$\text{und}\quad q = \{011\}\,\breve{P}\,\infty.$$

Die gelblichroth gefärbten Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis 1½ mm lang bezw. breit und ¼ mm dick. Von den Randflächen herrschen Pyramide und Brachydoma gleichmässig vor, während das Brachypinakoïd nur selten erscheint.

Die Flächen gaben gute Bilder.

		Beobachtet	Berechnet
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	=	62° 34′	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	=	42° 30′	—
$o : q = (111) : (011)$	=	50° 39′	50° 42½′
$c : q = (001) : (011)$	=	34° 53′	34° 55′
$o : q = (1\bar{1}1) : (011)$	=	77° 25′	77° 24′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch die Basis sind optische Axen nicht zu bemerken. Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Dicke der Tafeln nicht durchführbar.

Die Substanz zeigt hinsichtlich der Krystallform nahe Beziehungen zu den früher gemessenen Diphenylverbindungen. Besonders nahe aber sind diese Beziehungen zu dem *o*-Nitrodiphenyl. Der letztere Körper krystallisirt gleichfalls rhombisch mit einem Axenverhältniss[1])

$$a : b : c = 0.9241 : 1 : 0.6728.$$

Giebt man nun der primären Pyramide des *o*-Nitrodiphenylamins das Zeichen $\{212\}\,2\bar{P}\,2$, wie solches auch rein krystallographisch nahe liegt, so wird dadurch die Brachyaxe von doppelter Länge und wir gelangen demnach zu einem Axenverhältniss

$$a : b : c = 0.9356 : 1 : 0.6709.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 352.

Die geometrischen Constanten der beiden Verbindungen sind also ganz ähnliche und — das war zu erwarten, denn die Amidogruppe, durch welche sich die Körper in chemischer Hinsicht einzig unterscheiden, besitzt nach den bisherigen Erfahrungen nur eine geringe morphotropische Kraft und überdies handelt es sich hier um einen grösseren Molekülcomplex als Grundlage der Substitution.«

---

o-Nitrophenyl-*p*-tolylamin, $C\overset{4}{H}_3 . C_6H_4 . N\overset{1}{H} . C_6H_4 . \overset{2}{N}O_2$.

Das *o*-Bromnitrobenzol wirkt in gleicher Weise auch auf die Homologen des Anilins ein; mit *p*-Toluidin sind die Ausbeuten sogar besser als mit Anilin. Man erhitzt 20 g Bromnitrobenzol mit einem Ueberschuss von Toluidin (25 g) und lässt einige Zeit kochen; das Reactionsproduct wird in verdünnte Salzsäure gegossen und mit Wasserdämpfen behandelt wie vorher angegeben. Das Nitrophenyl-*p*-tolylamin schmilzt bei 68° und gleicht in seinem Aussehen ganz dem *o*-Nitrodiphenylamin. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
N	12.28	12.58 pCt.

Die Einwirkung von *o*-Bromnitrobenzol auf die Naphtylamine lieferte keine brauchbaren Körper oder in nur so geringer Menge, dass die directe Einwirkung aufgegeben wurde. Voraussichtlich werden sich diese Körper durch Einwirkung von Bromnitrobenzolsulfosäure und nachherige Abspaltung der Sulfogruppe gewinnen lassen.

Wie das *o*-Bromnitrobenzol sollte auch das Homologe desselben, das *p*-Brom-*m*-nitrotoluol reagiren, indessen haben die Versuche noch zu keinem günstigen Resultat geführt, auch ist das Ausgangsmaterial immerhin schwierig zu erhalten, weswegen auch Zincke[1]) diesbezügliche Versuche aufgegeben hat.

Phenyl-*o*-phenylendiamin (*o*-Amidodiphenylamin).

Die Reduction des *o*-Nitrodiphenylamins gelingt leicht durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr bei 120° während 4 Stunden. Der grösste Theil des Alkohols wird verdunstet und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure versetzt; zur Abscheidung des Schwefels wird einige Zeit aufgekocht, das Filtrat mit Knochenkohle geklärt und der Amidokörper mit Ammoniak gefällt. Zur weiteren Reinigung löst man in Alkohol, entfärbt nochmals mit Knochenkohle und fällt mit Wasser. Man erhält so den Amidokörper in schwach röthlich gefärbten oder farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde bei 79—80° gefunden, in Uebereinstimmung mit dem durch Destillation

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 356.

der *p*-Anilido-*m*-amidobenzoësäure [1]) erhaltenen Körper, der daraus durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden ist nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H = C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2 + CO_2.$$

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$		Gefunden			
C_{12}	144	78.26	77.87	78.02	—	pCt.
H_{12}	12	6.52	6.69	6.77	—	»
N_2	28	15.22	—	—	15.07	»
	184	100.00				

Das Amidodiphenylamin löst sich in viel heissem Wasser und fällt beim Erkalten in farblosen Nadeln wieder aus, ist in Benzol, Aceton, Chloroform sehr gut löslich, weniger in Ligroïn.

Das salzsaure Salz des Amidodiphenylamins erhält man durch Lösen der Base in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure in farblosen Nadeln oder durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base als weisse, flockige Masse. Die wässrige Lösung des Salzes färbt sich beim Stehen an der Luft allmählich intensiv roth. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen, salzsauren Lösung entsteht gleichfalls, aber sofort eine dunkelrothe Färbung und Abscheidung eines braunen Niederschlages, aus der verdünnten Lösung scheiden sich bei längerem Stehen braune Nadeln mit grünlichem Reflex ab, die, nach den Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp [2]) über das *o*-Phenylendiamin zu schliessen, einen Azinkörper darstellen.

o-Phenylazimidobenzol, $C_6H_4<\begin{matrix}N—C_6H_5\\N=N\end{matrix}$.

Nach Zusatz von Natriumnitrit zu der Lösung von Amidodiphenylamin in verdünnter Salzsäure tritt sofort die Abscheidung eines Niederschlages ein, der in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt, nach einigem Stehen schwach röthlich gefärbte Nadeln bildet. Es ist jedenfalls nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2.HCl + NaNO_2 = NaCl + 2H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}N—C_6H_5\\N=N\end{matrix}$$

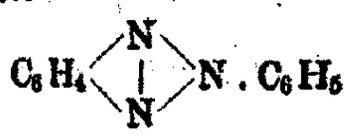
eine Azimidoverbindung entstanden. Der Schmelzpunkt wurde bei 89—90° gefunden.

Gattermann und Wichmann [3]) haben als Nebenproduct bei der technischen Darstellung von Amidoazobenzol aus Anilin und Di-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3287.
[2]) Diese Berichte XXII, 355 und XXII, 841.
[3]) Diese Berichte XXI, 1633.

azoamidobenzol einen Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_9N_3$ gefunden, der bei 109° schmilzt. Infolge seiner Zersetzung bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in Anilin und *o*-Phenylendiamin geben sie ihm die Formel



und bezeichnen ihn als Phenylazimidobenzol, das sie sich aus einem *o*-Amidoazobenzol entstanden denken. Nach den neueren Untersuchungen von Zincke und Campbell [1]) über die Azimidoverbindungen giebt es zwei isomere Reihen von Azimidokörpern, die sie als Azimide und Pseudoazimide bezeichnen. Erstere entstehen aus den *o*-Diaminen und salpetriger Säure, letztere sind Oxydationsproducte von *o*-Amidoazokörpern. Es musste somit der aus dem *o*-Amidodiphenylamin erhaltene Körper verschieden sein von dem Phenylazimidobenzol Gattermann's und Wichmann's, worauf der um 20° verschiedene Schmelzpunkt beider Körper hindeutet, und es wäre demnach das bei der technischen Darstellung von Amidoazobenzol entstehende Nebenproduct richtiger als Phenylpseudoazimidobenzol zu bezeichnen. Um mit aller Bestimmtheit die Verschiedenheit beider Körper nachzuweisen, fehlte es mir noch an genügendem Material. Es soll vor allem das Verhalten dieses Körpers bei der Reduction beobachtet werden, da bei einer derartigen Reaction nicht gut Anilin und *o*-Phenylendiamin entstehen kann. Mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers ist Hr. Paul Fischer beschäftigt, der auch eine nähere Charakterisirung der vorher beschriebenen Verbindungen begonnen hat.

---

286. H. C. Parker: Ueber Di-*p*-Tolylsulfoxyd.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Verschiedene Versuche wurden im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit angestellt, um aus dem Toluol einen dem Diphenylsulfoxyd entsprechenden Körper herzustellen.

Es ist mir jetzt gelungen, das Di-*p*-Tolylsulfoxyd nach der von Colby und Mc. Loughlin [2]) angegebenen Methode herzustellen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 255, 389.

[2]) Colby und Mc. Loughlin, diese Berichte XX, 195.

Man behandelt eine Lösung von Thionylchlorid in Toluol mit Chloraluminium. Die Verbindung findet nach folgender Gleichung statt:

$$2C_6H_5CH_3 + SOCl_2 = (C_6H_4 . CH_3)_2SO + 2HCl.$$

Zu einem Gemisch von 50 g Toluol und 16 g Thionylchlorid, in einem Kolben mit Rückflusskühler, auf dem Wasserbade, wurde in kleinen Mengen 31 g Chloraluminium hinzugesetzt. Die Reaction tritt sofort ein, unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure. Um die Masse, welche sich dunkel färbt, in Lösung zu halten, mussten noch 25 g Toluol hinzugefügt werden. Man erhitzt jetzt noch zwei Stunden auf dem Wasserbade und giesst nach dem Erkalten in Wasser. Das sich ausscheidende Oel wird abgehoben, mit starker Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und filtrirt.

Der Ueberschuss von Toluol wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt.

Der Rückstand krystallisirt in hellbraunen Warzen. Durch Umkrystallisation aus Petroleumäther erhält man das reine weisse Di-*p*-Tolylsulfoxyd vom Schmp. 92° C. in langen, flachen Krystallen. Die Ausbeute beträgt 12½ g.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in kaltem Petroleumäther.

In vielen Fällen erhielt ich ein dunkelrothes Oel, aus welchem bis jetzt noch kein krystallinischer Körper erhalten werden konnte.

Die Analyse des bei 92° C. schmelzenden Körpers ergab:

I. 0.1988 g gaben 0.5321 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.

II. 0.2290 g gaben 0.6147 g Kohlensäure und 0.1300 g Wasser.

III. 0.1429 g gaben 0.1435 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $(C_6H_4CH_3)_2SO$	Gefunden I.	II.	III.	
C	73.04	72.99	73.19	—	pCt.
H	6.09	6.69	6.31	—	»
S	13.91	—	—	13.79	»
O	6.96	—	—	—	»

Durch Reduction einer alkoholischen Lösung mit Natrium erhält man *p*-Ditolylsulfid [1]) in feinen Nadeln, Schmp. 56° C.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung erhält man Di-*p*-Tolylsulfon, Schmp. 158° C.

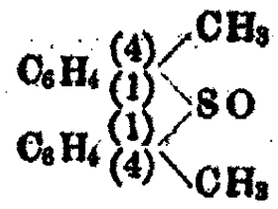
Wird ein Ueberschuss von Permanganat angewandt, so entsteht die von Michael und Adair [2]) beschriebene *p*-Sulfobenzid-dicarbonsäure.

---

[1]) Otto, diese Berichte XII, 1176.

[2]) Michael und Adair, diese Berichte XI, 119.

Diese Versuche liefern den Beweis, dass dem Körper folgende Formel zukommt



und derselbe als

Di-*p*-Tolylsulfoxyd

zu bezeichnen ist.

Es sei hier nun noch bemerkt, dass das Diphenylsulfoxyd $(C_6H_5)_2SO$, durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Quecksilberdiphenyl und von Phosphorpentoxyd auf Benzolsulfinsäure in Benzol entsteht, aber nur in kleiner Menge.

Die Ditolylverbindung auf diese Weise herzustellen ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Die Versuche mit dem Ditolyl- und dem Diphenylsulfoxyd werden weiter fortgeführt.

New York, im Mai 1890.

Organ. Laboratorium. School of Mines, Columbia College.

---

287. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. IV.

(Eingegangen am 25. Juni.)

13. In diesen Berichten XXI, 1, 1882 und 3044 habe ich Versuche über Diffusion von Lösungen einiger Doppelsalze mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dass einige Doppelsalze in ihren Lösungen in die Einzelsalze zersetzt diffundiren, während bei andern Doppelsalzen eine solche Zersetzung nicht nachzuweisen ist. Für die Doppelsalze der einen Gruppe ist es auch aus andern, chemischen Gründen wahrscheinlich, dass sie beim Auflösen in Wasser zersetzt werden, während die Doppelsalze der andern Gruppe durch ihr sonstiges Verhalten sich als moleculare Verbindungen, welche nicht den Charakter eigentlicher Doppelsalze zeigen, darstellen. Ob aber die Doppelsalze der ersten Gruppe völlig oder nur theilweise in die Einzelsalze zersetzt in der Lösung enthalten sind, darüber geben uns die Diffusionsversuche keinen Aufschluss, nur soviel geht aus diesen hervor, dass die Doppelsalze in den völlig gesättigten Lösungen entweder gar nicht oder doch in viel geringerem Grade zersetzt sind, als in den

nicht gesättigten Lösungen, und dass mit der zunehmenden Verdünnung eine fortschreitende Zersetzung nicht nachzuweisen ist. Mir scheint die in neuerer Zeit mehrfach ausgesprochene Ansicht, dass die Doppelsalze in ihren Lösungen, sowohl gesättigten wie nicht gesättigten, völlig zersetzt sind, wohl mehr gewissen vorgefassten, theoretischen Ansichten als den thatsächlichen Verhältnissen zu entsprechen, wie wohl aus folgenden Versuchen hervorgehen dürfte.

Schon vor 10 Jahren beschäftigte mich die Frage, ob zwei Salze, bei welchen eine chemische Umsetzung nicht eintreten kann, in gemeinsamer Lösung garnicht auf einander wirken, ähnlich wie zwei gemischte Gase nach dem Dalton'schen Gesetz ohne Wirkung auf einander sind. Meine Erwägung ging davon aus, dass, wenn zwei Salze in gemeinsamer Lösung auf einander wirken, sie nicht die Summe ihrer Einzelwirkungen auf das Lösungsmittel ausüben können. Es ist mein Wunsch zur Klärung dieser Frage, welche eine Beleuchtung von verschiedener Seite erheischt, wenigstens nach einer Richtung hin etwas beizutragen.

14. Zur Entscheidung der Frage, ob zwei Salze in gemeinsamer Lösung die Summe ihrer Einzelwirkungen auf das Lösungsmittel ausüben oder nicht, schien mir die Ermittelung des Gefrierpunktes dieser Lösung ein geeignetes Mittel zu bieten. Wirken die Salze in ihrer gemeinsamen Lösung auf einander ein, so stand zu erwarten, dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes nicht der Summe der Einzelwirkungen gleich sei. Es wurde deshalb zunächst die Gefrierpunktserniedrigung einiger Lösungen der Einzelsalze festgestellt und demnächst aus denselben Salzen Mischungen gemacht und die Gefriertemperatur der Lösungen der Mischungen dieser Salze bestimmt. Die Einzelsalze wurden so rein als möglich angewandt und das Lösungswasser stets in ein und demselben Messkölbchen abgemessen. Zur Messung der Temperaturen diente bei den früher angestellten Versuchen ein Thermometer, welches in $^1/_5{}^0$ getheilt war, zu den im letzten Winter angestellten ein solches, welches in $^1/_{10}{}^0$ getheilt und von der physikalischen Reichsanstalt geprüft war.

Die mit den Einzelsalzen angestellten Versuche ergaben folgende Werthe. In 100 Theilen Wasser wurden die nachstehenden Salzmengen gelöst:

Chlorammonium

g	t	$\frac{t}{g}$
4	— 2.60°	0.650
6	— 3.95°	0.658
8	— 5.25°	0.656
10	— 6.55°	0.655
	Mittel	— 0.655

Chlorkalium

g	t	$\frac{t}{g}$
4	— 1.85°	0.462
8	— 3.70°	0.462
10	— 4.60°	0.460
12	— 5.55°	0.462
		— 0.462

Von diesen beiden Salzen wurde ein Gemisch zu gleichen Theilen hergestellt und von diesem bestimmte Mengen in 100 Theilen Wasser gelöst. Die Gefriertemperatur wurde auf Grund obiger Zahlen berechnet:

Gemisch aus Chlorammonium und Chlorkalium

g	t gefunden	t berechnet
4	— 2.25°	— 2.24°
6	— 3.35°	— 3.35°
8	— 4.45°	— 4.47°
10	— 5.55°	— 5.58°
12	— 6.65°	— 6.70°
14	— 7.85°	— 7.82°
16	— 8.95°	— 8.94°
18	— 10.05°	— 10.05°

Chlornatrium			Ammoniumsulfat		
g	t	$\frac{t}{g}$	g	t	$\frac{t}{g}$
4	— 2.40°	0.600	4	— 1.10°	0.275
6	— 3.60°	0.600	8	— 2.30°	0.287
8	— 4.90°	0.610	10	— 2.75°	0.275
10	— 6.05°	0.605	20	— 5.45°	0.272
		0.604			0.277

Gemisch aus Chlorammonium und Chlornatrium

g	t gefunden	t berechnet
4	— 2.45°	— 2.52°
6	— 3.80°	— 3.77°
8	— 5.00°	— 5.04°
10	— 6.40°	— 6.40°
12	— 7.55°	— 7.56°
14	— 9.00°	— 8.95°
16	— 10.40°	— 10.08°
18	— 11.80°	— 11.34°

Chlorammonium und Ammoniumsulfat

g	t gefunden	t berechnet
4	— 1.90°	— 1.86°
6	— 2.80°	— 2.79°
8	— 3.75°	— 3.73°
10	— 4.70°	— 4.66°
12	— 5.65°	— 5.60°
14	— 6.45°	— 6.45°
16	— 7.45°	— 7.46°
20	— 9.15°	— 9.14°

Da die berechneten Gefrierpunkte mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen, so darf man wohl aus diesen Versuchen schliessen, dass eine gegenseitige Einwirkung dieser Salze in gemeinsamer Lösung nicht stattfindet. Nur bei den Versuchen mit dem Gemisch aus Chlornatrium und Salmiak weichen bei den drei letzten Bestimmungen die beobachteten Gefrierpunkte von den berechneten nicht unerheblich ab. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei den Kochsalzlösungen, wie aus Versuchen, welche ich bereits früher beschrieben habe[1]), hervorgeht, dass von etwa -9^0 ab die bis dahin sich zeigende Proportionalität zwischen Salzmenge und Gefrierpunktserniedrigung aufhört. Ein Gemisch aus Chlorbaryum und Salmiak gab Resultate, welche mit den berechneten Werthen gleichfalls eine sehr gute Uebereinstimmung zeigten.

15. Deutlicher noch wird die Nichteinwirkung gewisser Salze auf einander in gemeinsamer Lösung durch folgende Versuche dargethan. Wenn man von zwei Salzen Lösungen herstellt, welche bei genau derselben Temperatur gefrieren, und dann diese beiden Lösungen mischt, so zeigt der Gefrierpunkt der gemischten Lösung, ob eine gegenseitige Einwirkung der gelösten Salze stattfindet.

Eine Lösung von

4 g	Chlorammonium in 100 Th. Wasser gefror bei	-2.6^0
5.6 g	Chlorkalium » » »	-2.6^0
	Die Mischung beider Lösungen gefror bei	-2.6^0
8.2 g	Chlorammonium in 100 Th. Wasser gefror bei	-5.4^0
11.8 g	Chlorkalium » » »	-5.4^0
	Die Mischung beider Lösungen gefror bei	-5.4^0
6 g	Chlorammonium in 100 Th. Wasser gefror bei	-3.9^0
20 g	kryst. Chlorbaryum » » »	-3.9^0
	Die Mischung beider Lösungen gefror bei	-3.9^0
10 g	Chlorammonium in 100 Th. Wasser gefror bei	-6.35^0
30 g	kryst. Chlorbaryum » » »	-6.35^0
	Die Mischung beider Lösungen gefror bei	-6.35^0
6 g	Natriumnitrat in 100 Th. Wasser gefror bei	-2.25^0
28 g	Bleinitrat » » »	-2.25^0
	Die Mischung beider Lösungen gefror bei	-2.25^0

Die Mischungen dieser Lösungen zeigten also die gleiche Gefriertemperatur wie die Lösungen der einzelnen Salze. Es dürfte hieraus geschlossen werden, dass wenigstens in dieser Beziehung eine gegenseitige Einwirkung der Salze in gemeinsamer Lösung nicht stattfindet.

16. Anders aber verhält sich die Sache bei andern Lösungen.

---

[1]) Poggend. Ann. 114, 77.

Stellt man Lösungen von Schwefelsäure einerseits und von Ammoniak andererseits her, von welchen je zwei zusammengehörige denselben Gefrierpunkt besitzen, und mischt dann je zwei zusammengehörige Lösungen in dem Verhältniss, dass durch ein Stückchen zugesetztes Lakmuspapier Neutralität angezeigt wird, so ist der Gefrierpunkt der Mischung nicht unerheblich von dem der einzelnen Lösungen abweichend wie folgende Zahlen zeigen:

Eine Lösung von

I. 3.37 g Schwefelsäure in 100 Th. Wasser gefriert bei — 1.35°
II. 6.79 g » » » » — 2.85°
III. 10.43 g » » » » — 4.68°

Diese Lösungen mit den Ammoniaklösungen von genau demselben Gefrierpunkt neutralisirt, zeigten einen Gefrierpunkt

I.	II.	III.
— 0.85°	— 1.55°	— 2.55°

Dass in diesen Fällen eine starke Einwirkung der gemischten Stoffe stattfindet, dürfte vielleicht als selbstverständlich angesehen werden, aber es beschränkt sich diese Einwirkung nicht auf Basen und Säuren.

Eine Lösung von

10 g Quecksilbercyanid in 100 Th. Wasser gefriert bei — 0.45°

Die äquivalente Menge 5.1 g Cyankalium wurde in so vielem Wasser gelöst, dass der Gefrierpunkt genau bei — 0.45° lag. Der Gefrierpunkt der gemischten Lösung lag bei — 0.20°.

Eine Lösung von

3 g Chromtrioxyd in 100 Th. Wasser gefror bei — 0.75°
3.7 g Kaliumchromat » » » — 0.75°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 0.50°

Eine Lösung von 5 g Chromtrioxyd in 100 g Wasser gefror bei — 1.2°.

Eine Lösung von 6 g Kaliumchromat bei ebenfalls — 1.2°. Die Mischung bei — 0.75°.

Die Mischung von Lösungen von Kaliumsulfat und einer äquivalenten Menge Schwefelsäure, deren Gefrierpunkt bei — 1.3° lag, zeigte einen Gefrierpunkt von — 1.25°.

Aehnliche Versuche wurden mit solchen Salzen angestellt, welche Doppelsalze bilden. Ihre Lösungen wurden in solchem Verhältniss gemischt, dass die in ihnen enthaltenen Salze sich gerade zu Doppelsalzen vereinigen konnten:

Eine Lösung von

10 g kryst. Kupferchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 3.0°
4.6 g Salmiak » » » — 3.0°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 2.95°

15 g Kupferchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 5.05°
7.7 g Salmiak » » » — 5.05°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 4.95°

20 g Kupferchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 6.70°
10 g Salmiak » » » — 6.70°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 6.50°

Eine Lösung von
10 g kryst. Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 2.6°
4 g Salmiak » » » — 2.6°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 2.55°

15 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 4.10°
6.3 g Salmiak » » » — 4.10°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 4.00°

20 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 5.80°
8.9 g Salmiak » » » — 5.80°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 5.65°

25 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 7.55°
11.5 g Salmiak » » » — 7.55°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 7.30°

Eine Lösung von Ammoniumsulfat gefror bei — 0.60°
Eine Lösung von Aluminiumsulfat gefror bei — 0.60°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 0.55°

Dagegen zeigten Mischungen von Lösungen von Manganchlorid und Chlornatrium Folgendes:

Lösungen von
5 g kryst. Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 1.2°
2 g Chlornatrium » » » — 1.2°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 1.2°

15 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 4.1°
6.8 g Chlornatrium » » » — 4.1°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 4.1°

25 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 7.55°
12.6 g Chlornatrium » » » — 8.55°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 7.55°

Es zeigt sich also, dass bei Salzen, welche Doppelsalze bilden, eine Einwirkung in gemeinsamer Lösung auch weit ab vom Sättigungspunkte stattfindet, während bei Salzen, welche keine Doppelsalze bilden, dieses nicht der Fall ist.

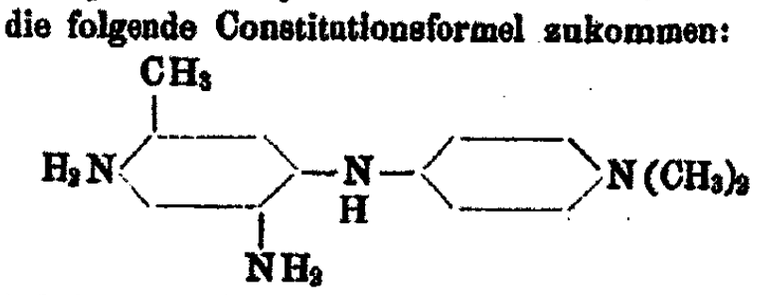
238. R. Nietzki und Otto Ernst: Ueber Derivate des Diphenylamins und des Phenazins.

(Eingegangen am 26. Juni.)

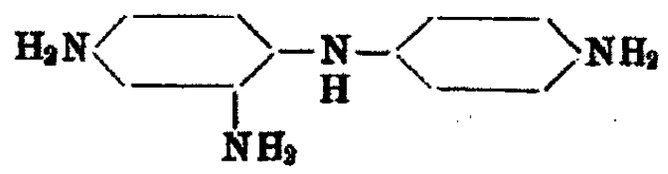
Vor etwa 10 Jahren hat O. N. Witt durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf *m*-Toluylendiamin ($C\overset{1}{H}_3 : N\overset{2}{H}_2 : N\overset{4}{H}_2$) einen blauen Farbstoff dargestellt, den er unter dem Namen, Toluylenblau beschrieb. Das Toluylenblau: $C_{15}H_{18}N_4$ geht beim Erhitzen unter theilweiser Reduction in das Toluylenroth, $C_{15}H_{16}N_4$, über.

Spätere Arbeiten haben gezeigt, dass Toluylenblau der Klasse der Indamin-Farbstoffe zuzuzählen, das Toluylenroth dagegen als ein amidirtes Azin (Eurhodin) aufzufassen ist.

Die Indamine leiten sich, wie der Eine von uns gezeigt hat, von den Amidoderivaten des Diphenylamins und seiner Analogen ab. Der Leukoverbindung des Toluylenblaus musste nach den vorliegenden Analogien die folgende Constitutionsformel zukommen:



Das einfachste Analogon des Toluylenblaus dagegen musste sich von einem Triamidodiphenylamin der nachfolgenden Constitution ableiten:



Dieser Körper war bis zur Zeit unbekannt, ebenso das daraus entstehende Eurhodin, das einfachste Analogon des Toluylenrothe.

Der nachstehend beschriebene Weg, der uns zur Darstellung dieser Verbindungen führte, liefert einen sicheren Beweis für die bis jetzt vermuthete, aber noch nicht bewiesene Zusammengehörigkeit des Toluylenblaus mit den Derivaten des Diphenylamins.

Bekanntlich reagirt das Dinitrochlorbenzol von der Stellung: $\overset{1}{Cl} : \overset{2}{NO_2}\,\overset{4}{NO_2}$, mit ausserordentlicher Leichtigkeit auf Amine und tauscht dabei sein Chlor gegen einen Wasserstoff der Amidogruppe aus. Durch Einwirkung von Anilin entsteht so beispielsweise leicht Dinitrodiphenylamin.

Bringt man Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit Paraphenylendiamin zusammen, so erstarrt nach einigem Erwärmen die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von rothbraunen Blättchen.

Da die austretende Salzsäure einen Theil der Phenylendiaminbase in Anspruch nimmt, fügt man zweckmässig die äquivalente Menge von Natriumacetat hinzu und erhält so, unter Anwendung gleicher Moleküle beider Körper das Reactionsproduct in nahezu theoretischer Ausbeute.

Schon dieser Umstand liess vermuthen, dass hier nur eine Amidogruppe des Paraphenylendiamins angegriffen, mithin ein Amidodinitrodiphenylamin gebildet ist. Die Analyse des Körpers bestätigte diese Voraussetzung.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_4$	Gefunden I.	II.
C	52.55	52.52	— pCt.
H	3.65	3.96	— »
N	20.44	—	20.59 »

Der Körper ist in heissem Alkohol nur schwierig löslich, Benzol und Chloroform lösen ihn etwas leichter. Er krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kleinen braunrothen, metallschimmernden Blättchen, welche bei 177° schmelzen.

Er besitzt noch ziemlich ausgeprägte Baseneigenschaften. In heisser mässig concentrirter Salzsäure löst er sich mit hellgelber Farbe und beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in schwach gelbgefärbten Nadeln.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Pikrinsäure, so scheidet sich ein sehr schwer lösliches, in braunen Nadeln krystallisirendes Pikrat von der Formel $C_{12}H_{10}N_4O_4C_6H_3(NO_2)_3OH$ aus.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus ein in schön rubinrothen Nadeln krystallisirendes Monacetylderivat vom Schmelzpunkt 238°.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_5$	Gefunden I.	II.
C	53.17	53.03	— pCt.
H	3.80	3.92	— »
N	17.72	—	17.90 »

Dieselbe Verbindung konnte durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Monacetyl-Paraphenylendiamin erhalten werden.

Kocht man längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Diacetylderivat, welches in bräunlichgelben Blättchen krystallisirt. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dinitroamidodiphenylamin leicht reducirt. Das gebildete Triamidodiphenylamin lässt sich aus der Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas in Form seines Zinndoppelsalzes abscheiden.

Das daraus durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff gewonnene Chlorhydrat krystallisirt in flachen Nadeln, welche sich an der Luft bald blauviolett färben.

Etwas beständiger ist das Sulfat, welches sich durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats in farblosen glänzenden Nadeln abscheiden lässt.

Das Triamidodiphenylamin muss als die Leukobase des einfachsten Analogen des Toluylenblaus angesehen werden. Durch Oxydationsmittel werden seine Salze mit grosser Leichtigkeit in einen violettblauen Farbstoff übergeführt, welcher in jeder Hinsicht den Charakter der Farbstoffe dieser Gruppe zeigt, dem Toluylenblau aber an Beständigkeit bedeutend nachsteht.

Durch Erhitzen der wässrigen Lösung geht es in den betreffenden Azinfarbstoff über, doch ist auch hier der Uebergang weit weniger glatt, als beim Toluylenblau.

Für die Darstellung des Azins bedienten wir uns des folgenden Verfahrens: Man löst 20 g des Triamidodiphenylamin-Zinndoppelsalzes in ½ L Wasser, fügt der Flüssigkeit 12 g kohlensauren Kalk zu und versetzt sie dann mit 20 g circa 60procentigem Weldon-Braunstein.

Die zunächst violette Flüssigkeit wird allmählich auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich so lange gekocht, bis sie eine gelbbraune Farbe besitzt und ein auf Fliesspapier gebrachter Tropfen nicht mehr mit violettem Rande ausfliesst. Man versetzt die abfiltrirte Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Zur Reinigung des Körpers löst man das rohe Chlorhydrat in siedendem Wasser und versetzt die Lösung noch heiss mit Ammoniak.

Beim Erkalten krystallisirt die Azinbase in centimeterlangen, dunkelgelben Nadeln, welche bei 280° schmelzen.

Die Base löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Wasser. Die Lösungen zeigen eine gelbe Farbe und, namentlich die alkoholische und ätherische, eine starke Fluorescenz.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel eines Diamidophenazins:

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$	Gefunden I.	II.	
C	68.57	68.63	—	pCt.
H	4.76	4.99	—	»
N	26.67	—	26.44	»

Das Diamidophenazin löst sich in verdünnten Säuren mit schön rother Farbe und geht dabei in schön krystallisirende, einsäurige Salze über.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau und Violett in Roth übergeht. Wir haben schliesslich noch das Nitrat, das Pikrat und das Platindoppelsalz analysirt. Ersteres scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure zur heissen, wässerigen Lösung der Base in schönen, grünglänzenden Nadeln aus.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_4HNO_3$		Gefunden I.	II.	
C	52.75	52.95	—	pCt.
H	4.03	4.37	—	»
N	25.65	—	25.58	»

Das Pikrat bildet sehr schwerlösliche, braunschillernde Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel: $C_{12}H_{10}N_4C_6H_3N_3O_7$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
N	22.32	22.50 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet einen fein krystallinischen Niederschlag von gelbgrünem Glanze.

Berechnet für $(C_{12}H_{10}N_4HCl)_2PtCl_4 + H_2O$		Gefunden I.	II.
Pt	22.70	22.60	22.62 pCt.

Erhitzt man das Diamidophenazin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, so scheiden sich schon beim Kochen gelbe Nadeln eines Diacetylderivats aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der Körper unscharf bei 330°. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe, welche beim Verdünnen nach Gelb umschlägt. Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung spalten sich die Acetylgruppen ab und die rothe Flüssigkeit nimmt eine grüne Farbe an.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_2$		Gefunden
N	19.05	19.36 pCt.

Die Salze des Diamidophenazins färben Seide und tannirte Baumwolle in einer rothen Nüance, welche bedeutend gelber ist als die der einfachsten Safranine und sich dem Scharlachroth nähert. Der Uebergang in Gelb, welchen diese Färbungen unter dem Einfluss selbst schwacher Alkalien erleiden, macht den Körper für die Färberei unbrauchbar.

Das Diamidophenazin bildet sich übrigens auch bei der gemeinschaftlichen Oxydation von Para- und Metaphenylendiamin, in reichlicherer Menge durch Kochen der letzteren Base mit Chinondichlorimid in alkoholischer Lösung.

Um den Zusammenhang des Körpers mit dem Phenazin nachzuweisen, versuchten wir die Amidogruppen aus demselben durch die Griess'sche Reaction zu entfernen.

Die Base wurde in Alkohol gelöst, etwas Schwefelsäure und etwas mehr als zwei Moleküle Natriumnitrit in wässeriger Lösung hinzugefügt.

Nach dem Aufkochen wurde der Weingeist verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausfallende Product nach dem Trocknen der Sublimation unterworfen.

Der erhaltene Körper schmolz bei 170° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des zuerst von Claus und später von Ris beschriebenen Phenazins.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

289. Eug. Bamberger: Synthesen des Ammelins und der Cyanursäure.

(Eingegangen am 28. Juni.)

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

Ich habe vor etwa zehn Jahren [1]) die Ansicht ausgesprochen, dass das von Hallwachs und von Baumann als ringförmiges Gebilde $HN:C<^{NH}_{NH}>C:NH$ betrachtete Dicyandiamid nichts anderes ist als das Cyanderivat des Guanidins $NH:C<^{NH_2}_{NH(CN)}$. Während sich Rathke [2]) sowie Smolka [3]) und Friedreich meiner Auffassung angeschlossen haben, halten E. Klason [4]) und A. W. v. Hofmann [5]) an der Ringformel des Dicyandiamids fest und weichen nur insofern von der älteren Anschauungsweise ab, als sie dasselbe nicht als Imid-, sondern als Amidverbindung betrachten und ihm daher die Formel

---

[1]) In meiner Inaug.-Diss.; auch später diese Berichte XVI, 1464.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3105. Die soeben (diese Berichte XXIII, 1668) erschienene Arbeit Rathke's erhielt ich erst nach Abschluss dieser Mittheilung. Sie wurde bei der Redaction nicht mehr berücksichtigt.

[3]) Monatshefte für Chemie 1888, 705; 1889, 88; 1890, 56.

[4]) Journ. für prakt. Chemie 38, 126.

[5]) Diese Berichte XIX, 2086.

zuertheilen, welche wir heute als desmotrope Form des oben bezeichneten Symbols betrachten[1]).

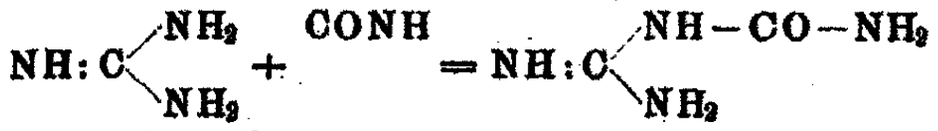
Diese Formel scheint mir schon aus dem Grunde unzweckmässig zu sein, weil sie die sauren Eigenschaften des Dicyandiamids, welches ein Silber — und sogar ein Natriumsalz[2]) zu bilden im Stande ist, garnicht zum Ausdruck bringt. Ein Körper von solcher Zusammensetzung sollte im Gegentheil basischen Charakter zeigen[3]).

Die Gründe, welche seiner Zeit zur Aufstellung der Cyanguanidinformel geführt hatten, waren in erster Linie jene charakteristischen Additionserscheinungen, zu welchen das Dicyandiamid in so hohem Grade befähigt ist. Ich führte dieselben auf die Anwesenheit des Cyanradicals zurück, indem ich annahm, dass dasselbe bei dem Uebergang des Dicyandiamids in Guanylharnstoff, Guanylthioharnstoff und Guanylguanidin (Biguanid) sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers, des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks in die Gruppen des Harnstoffs ($CO \cdot NH_2$), des Thioharnstoffs ($CS \cdot NH_2$) und des Guanidins ($CNH \cdot NH_2$) verwandle.

Um nun auch die Functionen der im Dicyandiamid neben dem Cyanradical vorhandenen Amidogruppe für den Aufbau höher gegliederter Moleküle zu verwerthen, stellte ich bereits vor mehr als drei Jahren Versuche an, die Elemente der Cyansäure in das Dicyandiamid einzuführen; ich setzte voraus, dass das Ammoniakfragment der Ansatzpunkt bei der Addition sein und sich daher cyanirter Guanylharnstoff bilden würde:

Dicyandiamid — Cyanirter Guanylharnstoff

— genau so, wie durch Vereinigung von Guanidin mit Cyansäure der Guanylharnstoff selbst erhalten worden ist[4]):



Guanidin — Guanylharnstoff.

---

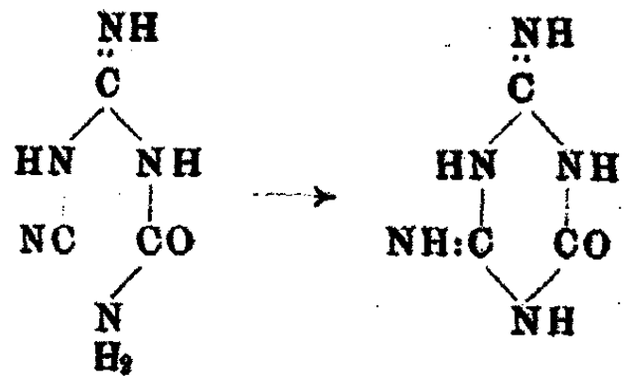
[1]) Ueber die gleichmässige Berechtigung dieser zwei Formeln siehe den Schluss dieser Mittheilung.

[2]) Bamberger, diese Berichte XVI, 1461.

[3]) Dass ein Cyanguanidin neutrale oder schwach saure Eigenschaften zeigt, ist nicht merkwürdig, da die Atomgruppe (NH—CN), welche dasselbe enthält, stark elektronegativer Natur ist. Die acylsubstituirten Cyanamide, wie $CN—NH—COCH_3$, sind sämmtlich starke Säuren. Damit stimmt auch die starke Acidität des Cyanharnstoffs überein (s. unten).

[4]) Bamberger, diese Berichte XX, 68. Diese Synthese ist später (Monatshefte für Chemie 1889, 89) von den Herren Smolka und Friedreich, welche meine Arbeit übersehen hatten, noch einmal ausgeführt worden.

Es war aber vorauszusehen, dass ein Körper von der Formel des cyanirten Guanylharnstoffs die Tendenz zur freiwilligen Ringschliessung zeigen und daher von selbst in ein isomeres Gebilde übergehen würde:



welches nach der heute herrschenden Ansicht nichts anderes ist als Ammelin[1]).

In der That hat sich Ammelin durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Cyansäure erhalten lassen.

Einwirkung von Urethan auf Dicyandiamid.

Ich benutzte zunächst nicht die Cyansäure selbst, sondern als Quelle derselben das leicht zugängliche Urethan. Bei einer Temperatur von 190—200° giebt es an das Dicyandiamid die Elemente der Cyansäure ab, indem der gleichzeitig gebildete Aethylalkohol abdestillirt:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{C_2N_4H_4} + \underset{\text{Urethan.}}{NH_2-COOC_2H_5} = \underset{\text{Ammelin.}}{C_3N_5H_5O} + C_2H_6O.$$

Kocht man die erkaltete Schmelze mit Salpetersäure aus, so krystallisiren nach dem Abkühlen die prachtvollen, glasglänzenden Nadeln des Ammeliunitrats.

Ich habe diese Ammelinsynthese schon vor längerer Zeit den Herren Smolka und Friedreich mitgetheilt, welche das Gebiet der Melamingruppe mit so schönem Erfolg bearbeiten; die genannten Forscher haben dieselbe wiederholt, durch Hinzufügung der fehlenden Elementaranalysen ergänzt und bestätigt, und im Einverständniss mit mir kürzlich veröffentlicht[2]).

Smolka und Friedreich haben ferner eine Reihe anderer Synthesen des Ammelins aufgefunden: aus Dicyandiamid und Harnstoff oder Cyanursäure, aus Biguanid und Harnstoff und aus Biguanid und Urethan; die beiden ersten beruhen — wie die meinige — auf der Vereinigung von Dicyandiamid und Cyansäure. Alle befinden sich mit

---

[1]) Bei welcher von dem Ort der beweglichen Wasserstoffatome abgesehen wird; siehe den Schluss dieser Mittheilung.

[2]) Monatshefte für Chemie 1890, 42.

der jetzt allgemein angenommenen Formel des Ammelins[1]) in bester Uebereinstimmung.

Ich habe in allerletzter Zeit festgestellt, dass sich Ammelin in sehr eleganter Weise auch durch directe Vereinigung von Dicyandiamid und Cyansäure erhalten lässt, wenn man die Säure in Form ihres Kaliumsalzes zur Wirkung bringt.

Einwirkung von Kaliumcyanat auf Dicyandiamid.

4.5 g Dicyandiamid und 5.5 g reines, frisch bereitetes Kaliumcyanat werden fein gepulvert, innig gemischt, bei 110° getrocknet und im Oelbad etwa 20 Minuten einer Temperatur von 200—205° ausgesetzt. Die Einwirkung vollzieht sich ohne andere Reactionserscheinungen, als dass das Pulver zu einem harten, spröden Kuchen zusammenbackt und ein leichter Anflug von sublimirtem Ammoniumcarbaminat in der Kühlröhre sichtbar wird. Untersucht man den Kolbeninhalt nach dem Erhitzen, so findet man Dicyandiamid und cyansaures Kalium verschwunden und an ihrer Stelle Ammelin, begleitet von geringen Mengen von Melamin, deren Entstehung auf Polymerisation eines Theiles des angewendeten Dicyandiamids zurückzuführen ist.

Da der Werth derartiger Synthesen vor allem durch die Menge der entstehenden Producte bedingt ist, so wurde die Ausbeute möglichst genau bestimmt. Man fand, dass aus 4.5 g Dicyandiamid 4.52 g Ammelin und 0.7 g Melamin gebildet waren. Der Reactionsverlauf entfernt sich also nicht zu weit von den Zahlenverhältnissen, welche von der Gleichung

$$C_2N_4H_4 + CONH = C_3N_5H_5O$$

gefordert werden — besonders, wenn man den zur Polymerisation (Melaminbildung) verbrauchten und daher der Addition entgangenen Theil des Dicyandiamids in Abrechnung bringt.

Die Isolirung der Reactionsproducte begegnet keinen Schwierigkeiten. Man bringt den Kolbeninhalt durch kochendes, mit einigen Tropfen Natronlauge versetztes Wasser leicht bis auf unwägbare Mengen gelblich grauer Flocken in Lösung und fällt das Ammelin durch Zusatz von Essigsäure in schneeweissen, mikrokrystallinischen Flocken aus. Nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser ist dasselbe rein.

---

[1]) Bei welcher von dem Ort der beweglichen Wasserstoffatome abgesehen wird; siehe den Schluss dieser Mittheilung.

Der zur Analyse bestimmte Theil wurde noch durch Krystallisation aus siedendem, sodahaltigem Wasser gereinigt.

0.0822 g — bei 120° getrocknet — lieferten 41.1 ccm Stickstoff bei 716 mm. Temperatur = 15.5°.

0.0807 g lieferten 40 ccm Stickstoff bei 722 mm. Temperatur = 15°.

	Ber. für $C_3N_5H_5O$	Gefunden I.	II.
N	55.11	55.0	55.02 pCt.

Zur weiteren Identificirung wurde noch das schwerlösliche in prächtigen Nadeln krystallisirende Nitrat dargestellt und analysirt:

0.1664 g lufttrocken lieferten 69 ccm Stickstoff bei 717 mm, Temp. 19.5°.

	Berechnet	Gefunden
N	44.21	44.78 pCt.

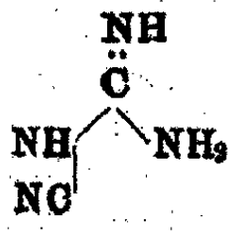
Auch im Uebrigen zeigte das Reactionsproduct die bekannten Eigenschaften des Ammelins, unter welchen als besonders charakteristisch hervorgehoben sei die Fähigkeit, von heisser Sodalösung aufgenommen und beim Erkalten unverändert wieder abgeschieden zu werden. — Das Chlorhydrat wurde in dendritisch verzweigten, in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslichen Nadeln erhalten. Die Lösung des Ammoniumsalzes hinterliess bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels freies Ammelin — zum Theil in makroskopisch ausgebildeten Nadeln.

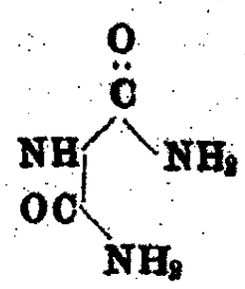
Das Filtrat des durch Essigsäure erzeugten Niederschlags ward bis auf etwa 500 ccm eingedampft und schied beim Erkalten weisse krystallinische Flocken ab, welche wiederum aus reinem Ammelin bestanden. Fortgesetzte Concentration führte nun zu einer Krystallausscheidung, welche schon mit blossem Auge als nicht mehr einheitlich zu erkennen war: neben den mikrokrystallinischen Ammelinflocken befanden sich deutlich ausgebildete, glänzende Nadeln eines zweiten Körpers, welcher bei der durch nochmalige Concentration erzeugten Ausscheidung sogar in überwiegender Menge zu beobachten war. Zur Trennung wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgekocht; das Ammelin ging in Lösung und verblieb auch nach dem Erkalten in derselben, während die begleitende Substanz sich durch Abkühlung zum grössten Theil in Form langer, glänzender Nadeln als Sulfat zur Ausscheidung bringen liess. Durch Behandeln mit Natronlauge wurde aus diesem die in prachtvollen, kurzen Prismen krystallisirende Basis hergestellt, welche sich durch ihre bekannten Reactionen als Melamin erwies. Dasselbe wurde als solches, sowie als salzsaures und schwefelsaures Salz (letzteres ist besonders charakteristisch) in reinem Zustand dargestellt. Analysen waren überflüssig.

Einwirkung von Urethan und Kaliumcyanat auf Biuret.

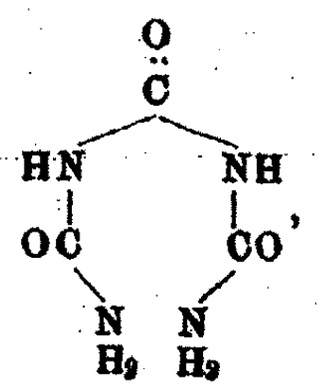
Synthese der Cyanursäure.

Die Analogie der Formeln von Dicyandiamid und Biuret

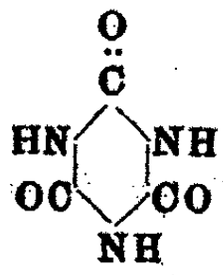




erwartete ich in der Wirkungsart der Cyansäure insofern wiederzufinden, als sich auch die Amidogruppe des Biurets in den Harnstoffcomplex $CO—NH_2$ verwandeln lassen sollte. Auch hier durfte man indess gewärtig sein, nicht das erste Product der Reaction, das »Triuret«[1]),



sondern statt dessen das isomere Gebilde, welches durch spontane Ringschliessung unter Verlust der Elemente des Ammoniaks aus jenem hervorgeht,



zu erhalten. Dies ist aber das der Cyanursäure zugeschriebene Symbol.

Die experimentelle Verwirklichung dieses Gedankens ist äusserst einfach. Als Quelle der Cyansäure wird auch in diesem Falle mit Vortheil Urethan benutzt. Erhitzt man ein Gramm desselben mit etwa dem gleichen Gewicht feingepulverten Biurets, so beginnt bei

[1]) Einen Körper dieser Formel glaubte Weith einmal in unreinem Zustand unter Händen gehabt zu haben (diese Berichte X, 1743).

130° lebhafte Gasentwicklung in Folge der Bildung von Ammoniak und Aethylalkohol. Zur Beschleunigung der Reaction steigert man die Temperatur auf 160—170°. Nach ein bis zwei Stunden nimmt man die aus dem Schmelzfluss erstarrte Masse mit etwas kochendem Wasser auf und lässt die sauer reagirende Flüssigkeit erkalten. Es scheiden sich dann schöne weisse Prismen ab, welche alle der Cyanursäure zukommenden Eigenschaften zeigten. Sie gaben mit Blei- und Barytsalzen schwer lösliche, krystallinische Niederschläge; mit ammoniakalischem Kupfersulfat die schon von Woehler beschriebenen, auch in Ammoniak schwerlöslichen amethystfarbigen Nadeln des Cuprammoniumsalzes, sie entwickelten bei hoher Temperatur Cyansäure, ohne zu schmelzen etc.

Die Synthese der Cyanursäure entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Biuret}}{C_2O_2N_3H_5} + NH_2 . COO C_2H_5 = \underset{\text{Urethan}}{} \underset{\text{Cyanursäure.}}{C_3O_3N_3H_3} + C_2H_6O + NH_3$$

Wie bei der Synthese des Ammelins, so lässt sich auch bei derjenigen der Cyanursäure das Urethan durch Kaliumcyanat ersetzen. In diesem Falle erfolgt die Bildung der Säure gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Biuret}}{C_2O_2N_3H_5} + CONK = \underset{\text{prim. cyanurs. Kalium}}{C_3N_2O_3H_2K} + NH_3.$$

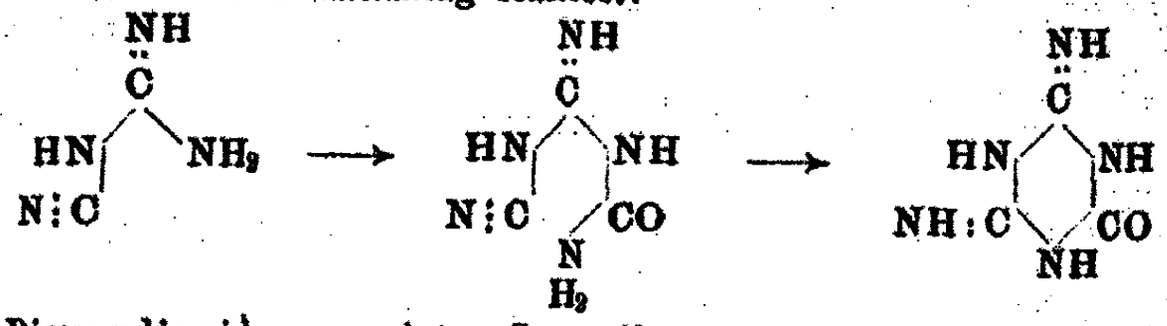
Gleiche Moleküle von Biuret und frisch bereitetem Kaliumcyanat wurden fein gepulvert und innig gemischt zur Reaction gebracht. Bei etwa 130° beginnt plötzlich — als Folge lebhafter Ammoniakentwicklung — Blasenwerfen und Aufblähen der ganzen Masse; nach wenigen Augenblicken sinkt sie wieder zusammen und gefrittet zu einem spröden Kuchen, aus welchem mit etwas kochendem Wasser das primäre Kaliumsalz der Cyanursäure extrahirt werden kann. Er krystallisirt beim Erkalten in glänzenden weissen Nadeln aus und zeigt alle Reactionen der Cyanursäure.

Durch die hier mitgetheilte Synthese der Cyanursäure gewinnt auch die Erklärung der beim Erhitzen des Harnstoffs stattfindenden Vorgänge an Sicherheit. Indem sich der Harnstoff in Cyanursäure und Ammoniak spaltet, ist die Gelegenheit zur Bildung sowohl von Biuret als von Cyanursäure gegeben, welche als Producte der Addition von Cyansäure an Harnstoff resp. Biuret betrachtet werden können.

Der Einwurf, dass die Cyanursäure auch bei den oben mitgetheilten Synthesen als Zersetzungsproduct des Biurets allein gebildet sei, trifft nicht zu wegen der verhältnissmässig niedrigen Temperatur, welche dabei eingehalten wurde. Der Sicherheit halber wurde gleichwohl reines Biuret in demselben Oelbad mit erhitzt, ohne dass irgend welche Veränderung desselben hätte bemerkt werden können.

Theoretisches.

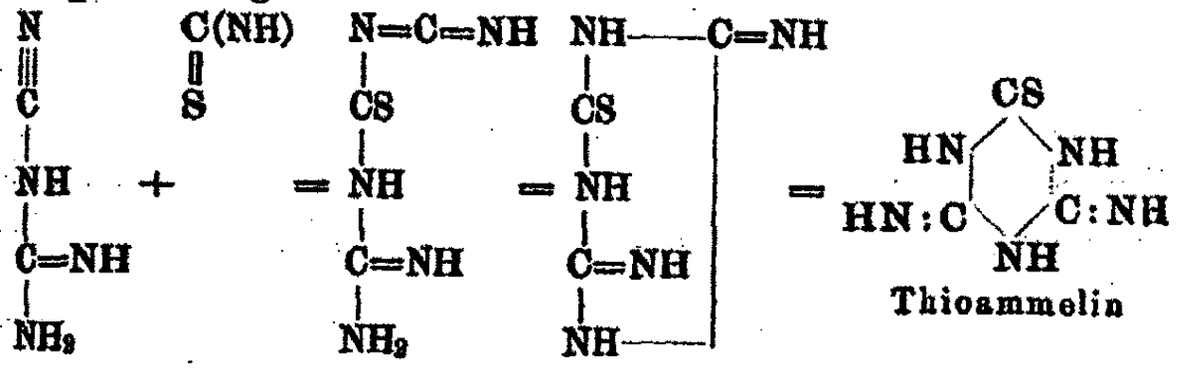
Ich habe bereits oben auseinandergesetzt, in welcher Weise ich den Vorgang der Ammelinbildung deute: die Amidogruppe des Dicyandiamids verwandelt sich, die Elemente der Cyansäure fixirend, in den Harnstoffcomplex $CO-NH_2$, und es entsteht ein cyanirter Guanylharnstoff, welcher sich freiwillig unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zum Ammelinring schliesst:



Dicyandiamid — cyanirter Guanylharnstoff — Ammelin.

Bei dieser Interpretation befinde ich mich in Uebereinstimmung mit **Smolka** und **Friedreich** [1]), aber wohl nicht mit **Rathke**; denn letzterer, welcher einen offenbar ganz analogen Vorgang — die Bildung des Thioammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff — beobachtet hat, führt diese Art der Addition nicht auf die Amido-, sondern auf die Cyangruppe des Dicyandiamids zurück.

Nach **Rathke** [2]) besteht der Process der Ammelinbildung in Folgendem: »die Sulfocyansäure spaltet sich zunächst in die beiden zweiwerthigen Bruchstücke S und C(NH), welche sich resp. mit dem Kohlenstoff und dem Stickstoff des Cyans vereinigen, worauf dann noch Wanderung eines Wasserstoffatoms stattfindet unter gleichzeitiger Ringschliessung:



Thioammelin

In gleicher Weise interpretirt **Rathke** die von mir vor längerer Zeit [3]) aufgefundene Synthese der Melanurensäure aus Dicyandiamid und Kohlensäure; letztere spalte sich dabei in die Fragmente CO und O, und diese beiden treten dann in der bei der Thioammelinbildung erörterten Weise an die Elemente der Cyangruppe.

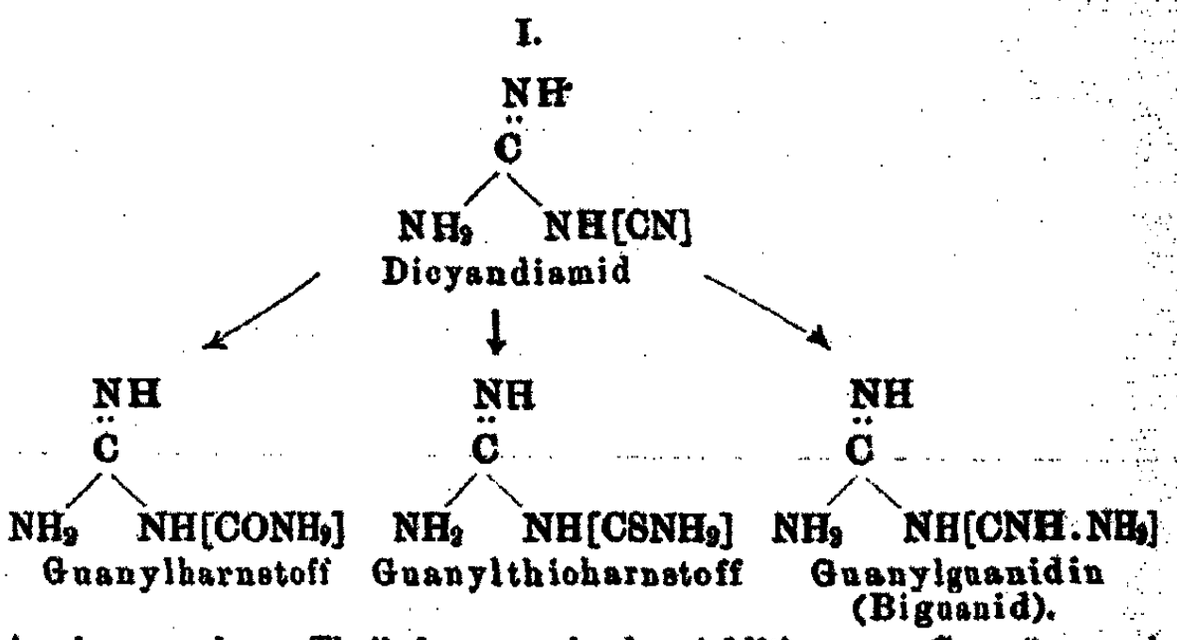
---

[1]) Monatsh. für Chemie 1890, 58.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3106.
[3]) Diese Berichte XVI, 1078, 1703.

Das Charakteristische der Rathke'schen Erklärungsweise besteht darin, dass er sämmtliche Additionserscheinungen des Dicyandiamids auf das in diesem Körper vorausgesetzte Cyanradical zurückführt.

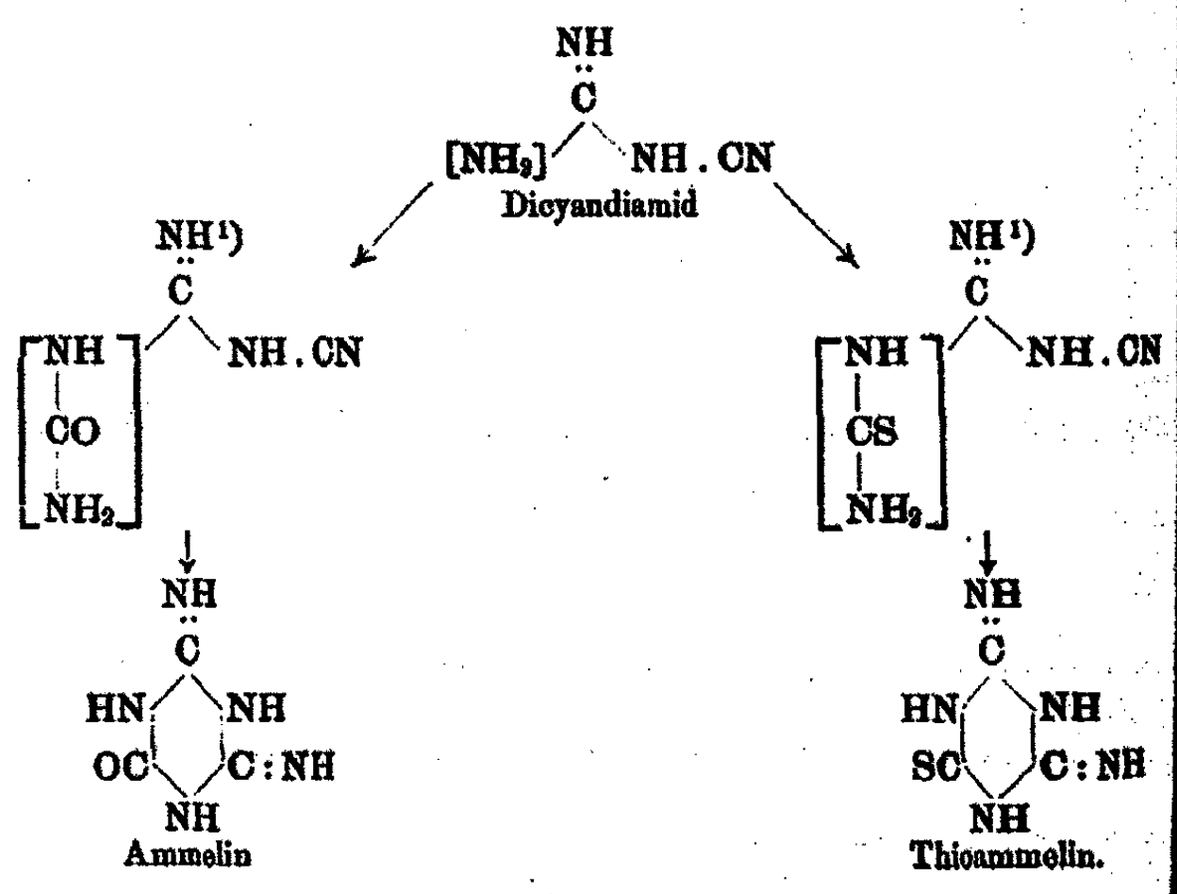
Ich thue das nur bei einem Theil derselben, nämlich bei der Addition von Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak:

I.



in einem anderen Theil dagegen, in der Addition von Cyansäure und Rhodanwasserstoff, erblicke ich eine Functionsäusserung der im Dicyandiamid supponirten Amidogruppe:

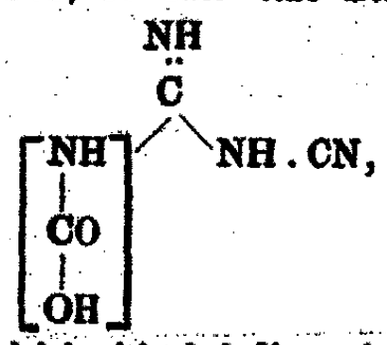
II.



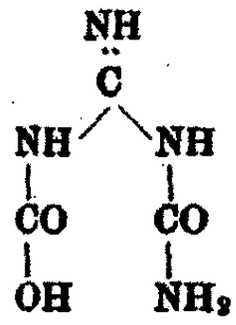
[1]) Diese Körper schliessen sich spontan zum Ring und lagern sich zu Ammelin resp. Thioammelin um.

Die Aufnahmefähigkeit der Amidogruppe für die Elemente der Cyansäure und Rhodanwasserstoffsäure ist ja eine durch zahlreiche Beispiele belegbare Thatsache.

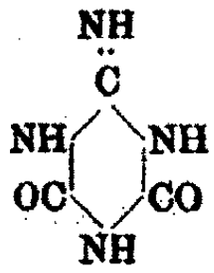
Ich bin geneigt, auch die Vereinigung des Dicyandiamids mit Kohlensäure zur Melanurensäure derjenigen Kategorie von Reactionen zuzuzählen, welche durch die Amidogruppe des Dicyandiamids bedingt sind. Die letztere verwandelt sich dabei in den Complex der Carbaminsäure, NH—COOH, so dass eine Dicyandiamidocarbonsäure,



resultirte, wenn nicht gleichzeitig bei dieser in wässriger Lösung ausgeführten Reaction das zur Aufnahme der Elemente des Wassers so überaus geneigte Cyanradical in Form der Harnstoffgruppe auftreten würde:

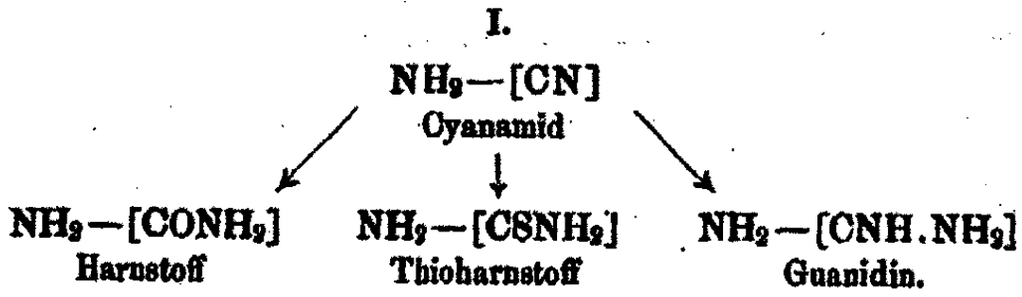


Eine solche intermediär entstehende Guanylharnstoffcarbonsäure schliesst sich aber spontan unter Austritt von Wasser zum sechsgliedrigen Ring der Melanurensäure:

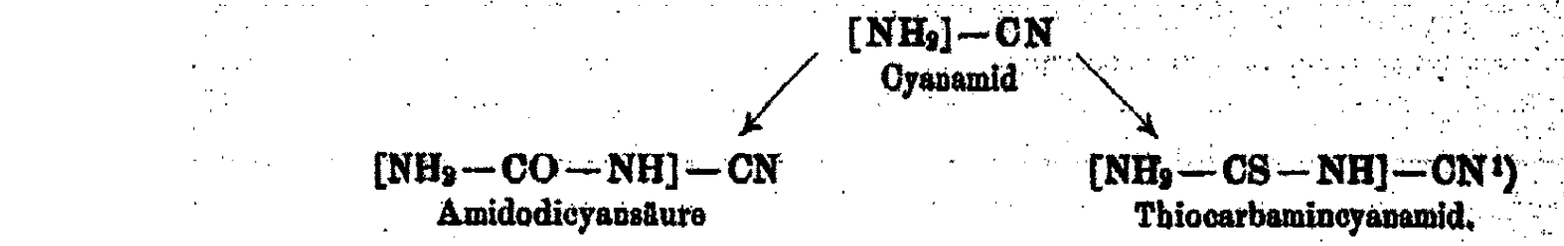


Genau wie beim Dicyandiamid (Cyanguanidin) unterscheide ich auch beim Cyanamid zwei Klassen von Reactionen: solche, welche auf das Cyanradical (Addition von H_2O, H_2S, NH_3) und solche, welche auf die Amidgruppe desselben (Addition von CONH, CSNH) zurückführbar sind:

I.



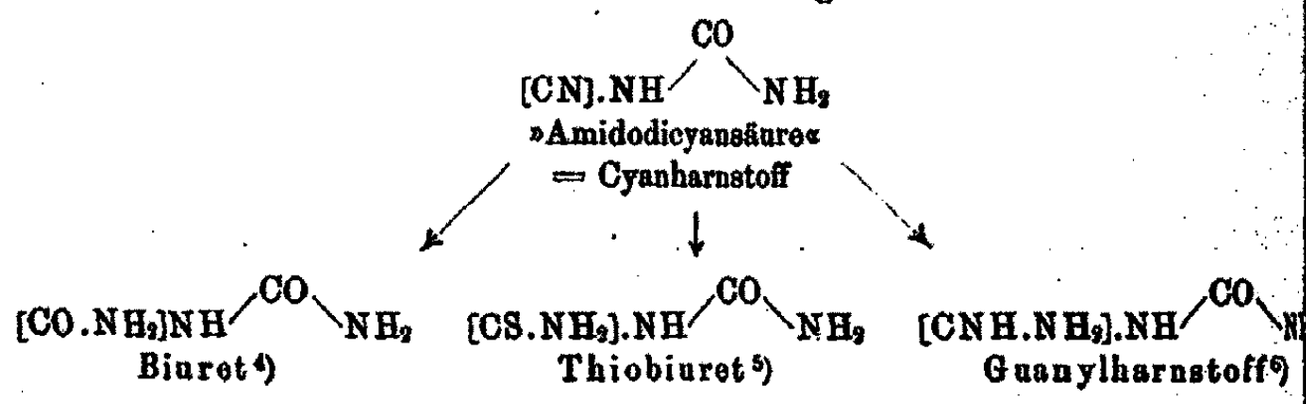
II.



Die aus der Vereinigung von Cyanamid und Cyansäure hervorgehende Amidodicyansäure wäre darnach nicht nach dem Vorgange ihres Entdeckers[2]) als $CO<^{NH}_{NH}>C:NH$ zu formuliren, sondern der öfters gesuchte und von Poensgen[3]) vermeintlich aus Harnstoff und Jodcyan erhaltene Cyanharnstoff, $CO<^{NH_2}_{NH(CN)}$. Ihre Bildung entspricht genau derjenigen des gewöhnlichen Harnstoffs:

$$H—[NH_2] + CONH = H—[NH—CO—NH_2]$$
$$CN—[NH_2] + CONH = CN—[NH—CO—NH_2].$$

Nach dieser Auffassungsweise enthält sie noch die Cyangruppe des Cyanamids und in der That zeigt sie auch — gerade wie Cyanamid und Dicyandiamid — die charakteristischen Additionserscheinungen, indem sie die Elemente des Wassers, des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks mit ausnehmender Leichtigkeit fixirt:



Die sogenannte Amidodicyansäure bildet sich ferner aus Dicyandiamid (Cyanguanidin) und Barytwasser; und auch diese Bildungs-

---

[1]) Diese Säure ist nur in Form von Aethern bekannt (Wunderlich, diese Berichte XIX, 448); sie wird sich aber voraussichtlich aus Cyanamid und Rhodankalium geradeso erhalten lassen, wie die Amidodicyansäure aus Cyanamid und cyansaurem Kalium.

[2]) Hallwachs, Ann. Chem. Pharm. 153, 294.

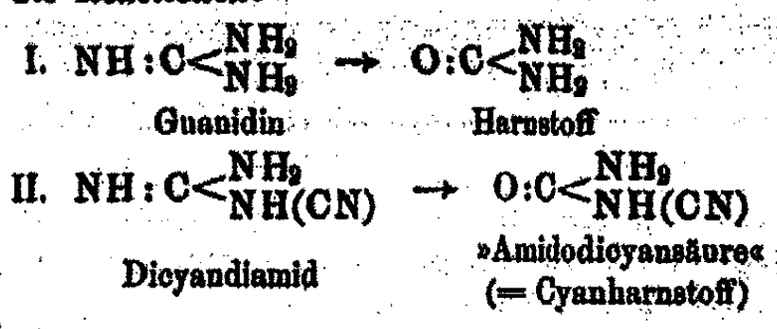
[3]) Ann. Chem. Pharm. 128, 339. Dieser »Cyanharnstoff« wurde später von Hallwachs (Ann. Chem. Pharm. 153, 294) und von Schmidt (Journ. für prakt. Chem. [2], 5, 36) als Ammelid und Cyanursäure erkannt.

[4]) Baumann, diese Berichte XIII, 709.

[5]) Wunderlich, diese Berichte XIX, 452.

[6]) Smolka-Friedreich, Monatsh. für Chem. 1889, 88.

weise ist ein deutlicher Hinweis auf ihre Harnstoffnatur; denn der Parallelismus der Reactionen:



I. $NH:C<^{NH_2}_{NH_2}$ → $O:C<^{NH_2}_{NH_2}$

Guanidin — Harnstoff

II. $NH:C<^{NH_2}_{NH(CN)}$ → $O:C<^{NH_2}_{NH(CN)}$

Dicyandiamid — »Amidodicyansäure« (= Cyanharnstoff)

ist unverkennbar.

Ich finde, dass im Lichte dieser Auffassungsweise sämmtliche Reactionserscheinungen des Cyanamids und Dicyandiamids übersichtlich erscheinen und dass die thatsächlich stattfindenden Analogien auch in den Formeln genügend hervortreten [1]).

Was endlich die Polymerisation des Cyanamids zu Dicyandiamid und Melamin betrifft, so geht ihre Aehnlichkeit mit Vorgängen auf verwandtem Gebiet ohne Weiteres aus den hier benutzten Symbolen hervor. Wenn sich Cyanamid zunächst zu Dicyandiamid »polymerisirt«:

$$NH_2\text{-}CN + NH_2\text{-}CN = NH_2\text{-}C(NH)\text{-}NH\text{-}CN,$$

so spielt sich im Wesentlichen derselbe Process ab, welchen man bei der Aldolbildung anzunehmen pflegt:

$$CH_3\text{-}CHO + CH_3\text{-}CHO = CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

derselbe Process, der — um ein noch näher liegendes Gebiet zu berühren — von E. v. Meyer [2]) auch für die Polymerisation des Cyanmethyls nachgewiesen worden ist:

$$CH_3\text{-}CN + CH_3CN = \underset{\text{Imidoacetylcyanmethyl.}}{CH_3\text{-}C(NH)\text{-}CH_2\text{-}CN}$$

Und gerade wie dies Polymerisationsproduct des Cyanmethyls in Cyanaceton übergeht, so geht das Polymerisationsproduct des Cyanamids in »Amidodicyansäure«, d. i. Cyanharnstoff, über:

$$CH_3\text{-}C(NH)\text{-}CH_2\text{-}CN \rightarrow \underset{\text{(Cyanaceton)}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CN}$$

$$NH_2\text{-}C(NH)\text{-}NH\text{-}CN \rightarrow \underset{\text{(Cyanharnstoff)}}{NH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CN}$$

---

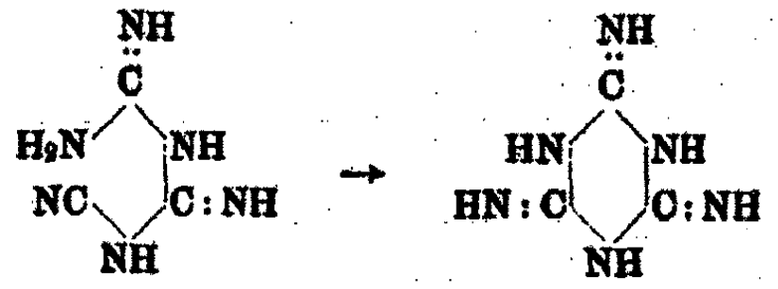
[1]) Ich hatte die hier ausgeführten Betrachtungen über Cyanharnstoff bereits im Januar 1886 zu einer Abhandlung zusammengefasst, welche von der Publicationscommission zurückgewiesen wurde, weil der experimentelle Theil damals fehlte. Nachher erschien eine Mittheilung von Wunderlich (diese Berichte XIX, 448), in welcher zum Theil dieselben Ansichten ausgesprochen sind. Die Ansicht, dass »Amidodicyansäure« Cyanharnstoff ist, theilen auch die Herren Smolka und Friedreich (Monatsh. für Chem. 1889, 88).

[2]) Journ. für prakt. Chem. 38, 340, s. a. Holtzwart, Journ. für prakt. Chemie 39, 238.

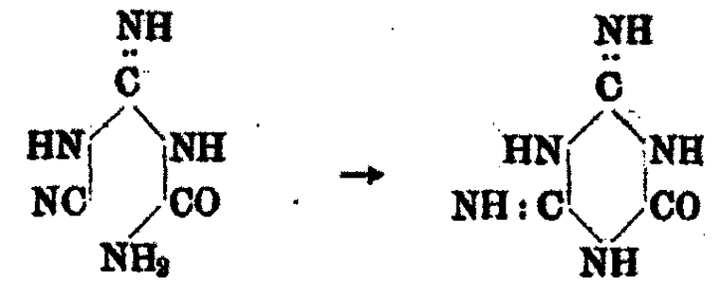
Die aldolartige Condensation, welche zum Dicyandiamid führt, wiederholt sich bei der Melaminbildung ein zweites Mal:

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{NH_2\text{-}C(NH)\text{-}NH\text{-}CN} + \underset{\text{Cyanamid}}{NH_2\text{-}CN} = \underset{\text{Cyanbiguanid}}{NH_2\text{-}C(NH)\text{-}NH\text{-}C(NH)\text{-}NH\text{-}CN}$$

Da die Gelegenheit zur Bildung eines sechsgliedrigen Ringsystems gegeben ist, so wandelt sich dieses intermediär anzunehmende cyanirte Biguanid spontan in Melamin um.



gerade wie wir oben sahen, dass sich der aus der Addition von Dicyandiamid und Cyansäure zunächst hervorgehende cyanirte Guanylharnstoff freiwillig zum Ammelinring zusammenzieht:



Zum Schluss sei es mir gestattet, mit Bezug auf die von Rathke, A. W. v. Hofmann, P. Klason sowie Smolka und Friedreich erörterte Frage, ob die Körper der Melamingruppe »normale« oder »Isostructur« besitzen, zu bemerken, dass ich in dieser Beziehung den Standpunkt Rathke's [1]) theile, d. h. beide Formeln neben einander benutze. Allerdings »wird Niemand leugnen wollen, dass sich die Elemente in den fertigen Molekülen sowohl des Melamins wie der Cyanursäure in einer ganz bestimmten und, so lange die physikalischen Bedingungen fortdauern, unveränderten bleibenden Anordnung befinden müssen« [2]).

Allein diese Anordnung ist leicht veränderlich und kann durch die Gegenwart desjenigen Reagens, um dessen Einwirkung es sich gerade handelt, eine andere werden. In Folge dessen scheint mir ein Rückschluss aus dem Reactionsverlauf auf jene Anordnung nicht berechtigt zu sein. Dieselbe lässt sich vielmehr nur unter Ausschluss verändernd ein-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3110.

[2]) A. W. v. Hofmann, diese Berichte, XIX, 2085

wirkender Reagentien d. h. mit Hülfe physikalischer Eigenschaften feststellen — eine Aufgabe, zu deren Lösung der gegenwärtige Zustand unserer Wissenschaft in der Mehrzahl der Fälle wohl noch nicht ausreicht.

So lange das bewegliche Wasserstoffatom, dessen Wanderungsfähigkeit die Erscheinung der Desmotropie bedingt, im Molekül vorhanden ist, so lange kann man eine einzige Formel desmotroper Substanzen nicht an und für sich, sondern nur mit Bezugnahme auf ein bestimmtes Reagens benutzen; diese Formel hat dann den Sinn einer Umsetzungs-, nicht einer Constitutionsformel. Erst wenn die Ursache der Desmotropie entfernt ist, indem jenes Wasserstoffatom z. B. durch Alkyle ersetzt wird, erhält die Formel wieder ihre gewöhnliche Bedeutung.

Ich theile also nicht die Ansicht Klason's[1]): »Nur für den Fall, dass etwa durch die Schwingungen der Atome im Molekül selbst die Stellung derselben zu einander in jedem Augenblick wechselt, ist es völlig berechtigt, zweier Formeln für einen und denselben Körper sich zu bedienen«.

---

290. E. Baumann: Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyde.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Formaldehyd und Schwefelwasserstoff.

In einer früheren Mittheilung wurde gezeigt, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehyde nicht, wie man früher glaubte, polymere Thioaldehyde sondern eine Reihe von Körpern, welche SH-gruppen enthalten, d. h. Mercaptane, gebildet werden[2]). Diese Mercaptane sind aber bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten worden, nicht nur weil die Trennung der einander sehr ähnlichen Producte grossen Schwierigkeiten begegnet, sondern hauptsächlich deshalb, weil die zuerst gebildeten Verbindungen äusserst leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur weiter verändert werden. Für die Abscheidung einzelner bestimmter Substanzen aus dem Gemenge jener Mercaptane kam es daher zunächst darauf an, dieselben in stabile Verbindungen

---

[1]) Journ. für prakt. Chem., 33, 128.

[2]) E. Baumann, diese Berichte XXIII, 60ff.

überzuführen, welche die Reactionsfähigkeit der Mercaptane nicht mehr besassen. Hierzu habe ich mit Erfolg die Oxydation der Mercaptane zu Disulfiden und ferner ihre Umwandlung in Thioäther und Oxydation der letzteren zu Sulfonen benutzt. Auf diesem Wege gelang es einen Einblick in den Verlauf der Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Aldehyd zu gewinnen, und an sauerstofffreien Producten dieser Reaction die folgenden 3 zweiwerthigen Mercaptane nachzuweisen:

1. Das Methylenmercaptan, $CH_2<^{SH}_{SH}$.
2. Das Thiodimethylenmercaptan, $S<^{CH_2-SH}_{CH_2-SH}$.
3. Das Dithiotrimethylenmercaptan, $S<^{CH_2-SH}_{CH_2}$ $S<^{CH_2-SH}$.

Trimethylentetrasulfid, $C_3H_6S_4$.

Sättigt man eine neutrale Lösung von Formaldehyd mit Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei Winterkälte einige Tage bis Wochen unverändert sich erhält, bei höherer Temperatur aber in kurzer Zeit eine voluminöse krystallinische Abscheidung eines Gemenges von Mercaptanen und von Oxymercaptanen, welches früher beschrieben wurde[1]), liefert. Die Gegenwart einer geringen Menge von Säure beschleunigt jene Abscheidung, welche augenblicklich eintritt, wenn man die klare Flüssigkeit mit dem gleichen Volum 5 procentiger Salzsäure vermischt.

Der mit Wasser gewaschene stark lauchartig riechende Niederschlag wurde mit einer gesättigten Lösung von Jod in Weingeist so lange versetzt, als letztere noch entfärbt wurde. Die Hauptmenge der Substanz wurde durch diese Behandlung in eine mehr oder weniger weiche harzartige Masse verwandelt, welche in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, und durch oft wiederholtes Auskochen mit Weingeist, wobei die harzartige Consistenz allmählich verschwand, weiter gereinigt wurde.

Die ersten weingeistigen Auszüge liefern häufig beim Erkalten unmittelbar Krystalle. Wenn dieses nicht der Fall ist, werden sie bei niederer Temperatur verdunstet und durch Wasserzusatz gefällt. Dabei erhält man unreinere Abscheidungen derselben Substanz, welche aus der weingeistigen Lösung zuerst auskrystallisirte. Zur völligen Reinigung ist sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren des Körpers aus warmem Weingeist, wobei zunächst immer noch harzige Producte ungelöst bleiben, erforderlich.

[1]) l. c.

Die reine Substanz bildet farblose in Wasser unlösliche Nadeln, deren Analyse zu der Formel $C_3H_6S_4$ führte:

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_3H_6S_4$
C	21.45	21.52	—	—	21.18 pCt.
H	3.59	3.60	—	—	3.53 »
S	—	—	75.02	75.15	75.29 »

Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult in Eisessig ergaben die Werthe M = 177 und 165, während die Formel $C_3H_6S_4$ M = 170 erfordert.

Es liegt somit ein Körper vor, welcher vom Trimethylentrisulfid durch den Mehrgehalt von 1 Atom Schwefel sich unterscheidet, und welcher aus einem Mercaptan durch Oxydation der in letzterem enthaltenen SH-Gruppen gebildet worden ist. Dieses Mercaptan kann keine andere Zusammensetzung, als $C_3H_6S_4$ besitzen. Berücksichtigt man die Bildung dieses Mercaptans aus Formaldehyd und Schwefelwasserstoff, d. h. dass drei CH_2-Gruppen in demselben enthalten sein müssen, so ergiebt sich folgende Constitutionsformel für das Mercaptan:

$S<CH_2-SH$
$S<CH_2$
$S<CH_2-SH$

, welches demnach als Dithiotrimethylenmercaptan zu bezeichnen ist; dem Disulfid dieses Mercaptans, das ich der Kürze halber Trimethylentetrasulfid nenne, kommt nach dem obigen die Formel

$S<CH_2-S$
$S<CH_2$ |
$S<CH_2-S$

zu.

Das Trimethylentetrasulfid ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht in Weingeist und in Aether, sehr leicht in Chloroform und in Benzol löslich. Es schmilzt bei 83 — 84° und ist nicht unzersetzt flüchtig. Die weingeistige Lösung wird von Bleiacetat nicht gefällt; mit Silbernitrat entsteht ein weisser ziemlich beständiger Niederschlag. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird Schwefel abgespalten, und eine in Weingeist, Benzol und anderen Lösungsmitteln unlösliche amorphe Substanz gebildet.

Die alkoholische Lösung liefert mit Zink und Salzsäure einen lauchartig riechenden Körper, neben Schwefelwasserstoff.

Mit Salpetersäure verpufft das Tetrasulfid, wobei der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. Auch bei der Oxydation mit Permanganat entstehen reichliche Mengen von Schwefelsäure, während ein Sulfon dabei nicht erhalten wird.

Die nach der oben geschilderten Behandlung mit Jod gebildete harzige Substanz wurde mit Weingeist zerrieben und wiederholt ausgekocht, so lange der Weingeist noch Spuren auflöste. Dieser Körper ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; er sintert bei 130° und schmilzt

bei 135 — 137°. In seinem Aussehen erinnert er an das von Fassbender[1]) beschriebene Diäthylentetrasulfid.

Die Analyse ergab Werthe, nach welchen ein Gemenge eines schwefelreichen Sulfides mit einer sauerstoffhaltigen Substanz vorliegt, welches nicht leicht zu trennen sein dürfte.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	
C	22.56	22.66	—	pCt.
H	4.02	3.92	—	»
S	—	—	71.63	»

Dimethyl-dimethylentrisulfon, $C_4H_{10}S_3O_6$,

$$SO_2{<}\begin{matrix}CH_2SO_2.CH_3\\CH_2SO_2.CH_3\end{matrix}$$

Wird die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Formaldehydlösung mit Aether ausgeschüttelt und der Aether bei niederer Temperatur verdunstet, so hinterbleibt ein Oel, welches bald zu einer Masse von undeutlichen Krystallen erstarrt und einen starken lauchartigen Geruch besitzt. Dieses Product löst sich völlig in verdünnter Natronlauge auf; beim Schütteln dieser Lösung mit Jodmethyl tritt eine Reaction ein, welche durch gelindes Erwärmen, wobei das überschüssige Jodmethyl zugleich entfernt wird, zu Ende geführt wird.

Das Methylirungsproduct stellt ein öliges Gemenge von Thioäthern dar, welche nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Ein Theil der stark lauchartig riechenden Körper kann durch Wasserdampf destillirt werden, ein anderer Theil erfährt schon beim Erhitzen mit Wasser Zersetzung.

Dagegen gab die Oxydation des Oeles mit Permanganat in saurer Lösung Aufschluss über zwei Hauptbestandtheile desselben. Die Oxydation erfolgt leicht in der Kälte und wird unter beständigem Schütteln beendigt, zuletzt wird die Flüssigkeit erwärmt und vom abgeschiedenen Braunstein heiss abfiltrirt. Beim Verdunsten der Lösung beginnt bald die Krystallisation einer in kaltem Wasser schwer löslichen Substanz, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in langen dünnen Prismen rein erhalten wurde.

Aus der ersten Mutterlauge dieser Krystalle wurde eine zweite in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung gewonnen, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung der schwer löslichen Substanz führten zu der Formel $C_4H_{10}S_3O_6$.

---

[1]) Diese Berichte XX, 462.

Analyse:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	19.16	—	19.20 pCt.
H	4.22	—	4.00 »
S	—	38.72	38.40 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult mit Eisessig:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{10}S_3O_6$
M	246	250

Nach seiner Bildung aus dem Reactionsproducte von Schwefelwasserstoff und Formaldehyd kommen diesem Trisulfon die Formel $SO_2<\begin{matrix}CH_2 . SO_2 . CH_3\\CH_2 . SO_2 . CH_3\end{matrix}$ und die Bezeichnung als Dimethyl-dimethylentrisulfon zu; mit dieser Constitution steht das Verhalten des Körpers in völligem Einklang.

Das Trisulfon schmilzt bei 184—185°, ist in kaltem Wasser sehr schwer, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. In Alkohol, Aether, Benzol löst es sich kaum auf, in Eisessig löst es sich etwas leichter als in Wasser; es ist nicht unzersetzt flüchtig.

Das Trisulfon enthält 4 durch Halogene leicht vertretbare Wasserstoffatome. Setzt man Bromwasser zur wässerigen Lösung, so scheiden sich sofort Krystallblättchen der in Wasser ganz unlöslichen Bromverbindung $C_4H_6Br_4S_3O_6$ aus, welche bei 190° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzen. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6Br_4S_3O_6$
Br	56.43	56.34 pCt.
S	17.14	16.90 »

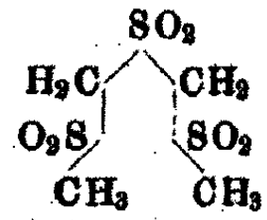
In Alkalien löst sich das Trisulfon auf zu sehr leicht löslichen nicht krystallisirbaren Salzen, welche beim längeren Kochen ihrer Lösung eine langsam eintretende Zersetzung zeigen, in Folge einer Verseifung des Sulfons. Mehrere Versuche, Methylgruppen an Stelle der vier leicht vertretbaren Wasserstoffatome einzuführen, misslangen in Folge einer gänzlichen Verseifung des Trisulfons[1]), welche durch die Gegenwart des Jodmethyls, wie es scheint, begünstigt wurde.

Durch die Bildung des Dimethyldimethylentrisulfons ist zugleich der Beweis geführt, dass in dem Reactionsproduct von Schwefelwasserstoff und Formaldehyd das Thiodimethylenmercaptan, $S<\begin{matrix}CH_2SH\\CH_2SH\end{matrix}$, enthalten ist. Dieser Körper ist von Interesse, weil er das Mercaptan darstellt, welches durch Schwefelwasserstoffabspaltung den oft gesuchten, aber bis jetzt nicht bekannten, Dithioformaldehyd liefern würde.

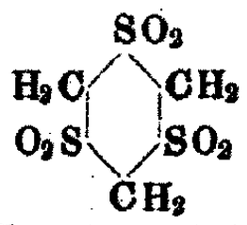
---

[1]) Vergl. Stuffer, über spaltbare Sulfone, diese Berichte XXIII, 1408.

Das Trisulfon selbst steht in allernächster Beziehung zu dem Trimethylentrisulfon, welches von Baumann und Campe[1]) kürzlich beschrieben wurde. Der Unterschied der beiden analog zusammengesetzten Trisulfone besteht wesentlich darin, dass das erste eine offene Kette von Kohlenstoffatomen und Sulfongruppen, welche mit einander abwechseln, darstellt, während im Trimethylentrisulfon symmetrische Bindung der Kohlenstoffatome und der Sulfongruppen durch die Ringschliessung zu Stande gekommen ist, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:



Dimethyldimethylentrisulfon.



Trimethylentrisulfon.

Diesen Unterschied in der Constitution bringt scharf zum Ausdruck das ungleiche Verhalten beider Körper:

Der erste enthält 4 leicht ersetzbare Wasserstoffatome, im letzteren erstreckt sich der Einfluss der 3 Sulfongruppen auf 6 Wasserstoffatome, welche durch Metalle, Alkyle und Halogene leicht vertretbar sind. Dabei ist zu bemerken, dass durch Halogen alle vertretbaren Wasserstoffatome gleichzeitig ersetzt werden, während die Substitution durch Alkyle und Metalle successive erfolgt.

Hr. R. Camps, welchem ich die weitere Untersuchung des Trimethylentrisulfons übertragen habe, hat neuerdings gefunden, dass dieses Trisulfon mit Kalium, Natrium, Baryum, Magnesium und Silber ausgezeichnet krystallisirende Salze von der Zusammensetzung $C_3H_5S_3O_6M'$ liefert[2]), ein Verhalten, welches diejenigen Sulfone, in welchen 2 Sulfongruppen mit einer CH_2- oder CHR'-Gruppe in offener Kette verbunden sind, nicht zeigen. Methylendisulfone, $CH_2(SO_2R')_2$, sind zwar in Alkalien leicht löslich, liefern aber keine krystallisirbaren Metallverbindungen, sondern das Disulfon krystallisirt aus der alkalischen Lösung, nachdem diese genügend eingeengt ist, wieder aus. Das Dimethyldimethylentrisulfon giebt gleichfalls keine krystallisirten Metallverbindungen.

Ein weiterer Unterschied des Trisulfons mit offener Kette von dem ringförmig gebundenen Trisulfon, welcher die Bedeutung der Ringschliessung für die grössere Beständigkeit der Verbindungen vor Augen führt, besteht darin, dass das erste beim längeren Erhitzen mit Alkalien (besonders bei Gegenwart von Jodalkyl) verseift wird, während das Trisulfon mit Ringbindung durchaus beständig ist.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 70.

[2]) Noch nicht veröffentlicht.

Diäthyldimethylentrisulfon, $(C_6H_{14}S_3O_6)$; $SO_2<^{CH_2SO_2C_2H_5}_{CH_2SO_2C_2H_5}$.

Diesen Körper erhält man, wenn man Bromäthyl auf das Reactionsproduct von Schwefelwasserstoff und Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge einwirken lässt, und sonst genau so verfährt, wie bei der Darstellung der Methylverbindung.

Dieses Trisulfon ist gleichfalls in Wasser schwer löslich und bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 149°. — Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}S_3O_6$
C	25.90	26.28 pCt.
H	5.03	5.11 »

Dieser Körper verhält sich gegen Alkalien und Brom ganz ebenso, wie die früher beschriebene Methylverbindung.

Darstellung von Methylendisulfonen, $CH_2(SO_3R)_2$, aus Formaldehyd.

Werden die Mutterlaugen, aus welchen die vorher beschriebenen Trisulfone auskrystallisirt sind, mit Soda neutralisirt, zur Trockene verdunstet und mit heissem Weingeist extrahirt, so erhält man je ein zweites Sulfon, welches durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt wird.

Aus den Mutterlaugen der zuerst geschilderten Methylverbindung erhielt man so ein in Tafeln krystallisirtes Sulfon vom Schmelzpunkt 141°, welches sich als identisch mit dem von Baumann und Kast aus Methylenchlorid und Methylmercaptan dargestellten Methylendimethylsulfon erwies[1]). — Analyse:

	Gefunden	Ber. für $CH_2(SO_2CH_3)_2$
C	20.61	20.93 pCt.
H	4.64	4.65 »

Die wässerige Lösung dieses Disulfons liefert auf Zusatz von Bromwasser die in Wasser ganz unlösliche Bromverbindung $CBr_2(SO_2CH_3)_2$, welche gleichfalls von Baumann und Kast (l. c.) beschrieben wurde. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit dem auf anderem Wege gewonnenen Körper bei 234° ermittelt. Eine Brombestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $CBr_2(SO_2CH_3)_2$
Br	48.5	48.4 pCt.

Aus der Mutterlauge des Diäthyldimethylentrisulfons wurden in ganz gleicher Weise, wie eben beschrieben wurde, Krystalle des schon länger bekannten Methylendiäthylsulfons[2]), $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$,

---

[1]) Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiol. Chemie 14, S. 55.

[2]) Baumann, diese Berichte XIX, 2811; Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 139.

vom Schmelzpunkt 108° abgeschieden. Die Analyse ergab die von diesem Körper geforderten Werthe:

	Gefunden	Ber. für $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$
C	29.84	30.00 pCt.
H	5.93	6.00 »

Als Methylendiäthylsulfon wurde der Körper dadurch weiter erkannt, dass er mit Bromwasser das bei 132° schmelzende, in Wasser unlösliche Dibromid, $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$, lieferte.

Die Bildung der Methylendisulfone auf dem geschilderten Wege beweist, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd ausser den früher verzeichneten Körpern auch das im reinen Zustande unbekannte Methylenmercaptan gebildet wird.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetaldehyd scheint im Wesentlichen ebenso wie beim Formaldehyd zu verlaufen; die Producte dieser Einwirkung sind gleichfalls immer Mercaptane, wie früher schon nachgewiesen wurde. Aus den Aldehyden der aromatischen Reihe können mit Schwefelwasserstoff zwar auch Mercaptane gebildet werden, allein hierbei treten alsbald Condensationen ein, durch welche in Alkalien unlösliche Producte gebildet werden. Ueber die Resultate dieser Versuche hoffe ich bald berichten zu können.

Freiburg i/B. Universitätslaboratorium.

---

291. A. Bistrzycki und F. Ulffers: Ueber Diacyl-*o*-Diamine.

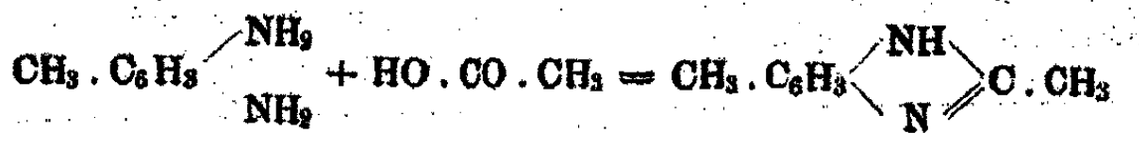
[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Als »Diacyldiamine« bezeichnen wir dem Vorschlage[1]) Liebermann's gemäss die Verbindungen, welche aus Diaminen beim Ersatz zweier Amidwasserstoffatome durch Säureradicale entstehen, z. B. das Diacetylphenylendiamin, $C_6H_4(NH.CO.CH_3)_2$. Solche Diacylverbindungen von Orthodiaminen waren bisher nur in ganz vereinzelten Fällen erhalten worden. Eine allgemeine Methode ihrer Darstellung war nicht bekannt. Lässt man auf *o*-Diamine starke organische Säuren einwirken, so entstehen bekanntlich nicht Diacyldiamine, sondern An-

[1]) Diese Berichte XXI, 3372, Anmerkung.

hydrobasen, Amidine, z. B. aus *o*-Toluylendiamin und Eisessig Aethenyltoluylenamidin:

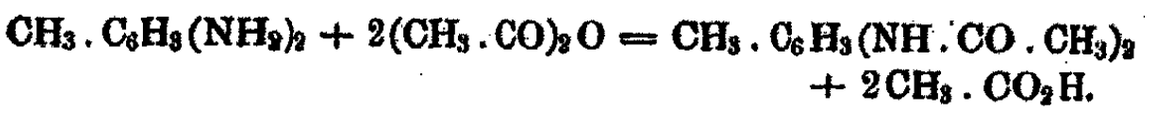


$$CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + HO . CO . CH_3 = CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} C . CH_3 + 2H_2O.$$

Erst in jüngster Zeit haben Hinsberg und Udránszky eine Reihe von Dibenzoylverbindungen beschrieben[1]), welche sie durch Behandlung von *o*-Diaminen mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge nach der schönen Methode[2]) von Baumann erhielten. Allein dieses Verfahren ermöglicht nur die Darstellung von Dibenzoylderivaten, nicht auch von anderen Diacylverbindungen.

Ganz allgemein lassen sich diese nun erhalten nach einem Verfahren, welches der Eine von uns (B.) vor Kurzem bereits angedeutet[3]) hat, nämlich durch Behandlung von *o*-Diaminen mit Säureanhydriden.

Lässt man mindestens 2 Moleküle Säureanhydrid auf 1 Molekül eines *o*-Diamins bei gewöhnlichem Drucke[4]) wirken, so erhält man das zugehörige Diacyldiamin. Aus Essigsäureanhydrid und *o*-Toluylendiamin entsteht auf diese Weise Diacetyl-*o*-Toluylendiamin:



$$CH_3 . C_6H_3(NH_2)_2 + 2(CH_3 . CO)_2O = CH_3 . C_6H_3(NH . CO . CH_3)_2 + 2CH_3 . CO_2H.$$

Aliphatische wie aromatische Anhydride wirken in gleicher Weise auf *o*-Diamine. Zur Untersuchung gelangten einerseits die Anhydride der Essig-, Propion-, Benzoë- und Zimmetsäure, andererseits *o*-Phenylen-, Toluylen-, Bromtoluylen-[5]) und Naphtylendiamin.

Was die Ausführung der Reaction anbetrifft, sei bemerkt, dass stets ein Ueberschuss des Anhydrids verwendet wurde: 3 oder 4 Mol. desselben auf 1 Mol. Diamin. Die flüssigen Anhydride wurden direct mit dem Diamin einige Minuten lang gekocht, während wir die festen Anhydride in siedender Benzollösung auf die Diamine wirken liessen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 254, 252.

[2]) Diese Berichte XIX, 3218.

[3]) Diese Berichte XXIII, 1046.

[4]) Beim Kochen von *a*-Nitro-*o*-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichem Drucke gelangte Ladenburg (diese Berichte XVII, 150) zu dem Diacetylderivat, während Heim die entsprechende Anhydrobase (Nitroäthenylphenylenamidin) erhielt, als er die beiden Agentien im Einschmelzrohr unter Druck, bei 190°, auf einander wirken liess (diese Berichte XXI, 2307).

[5]) Das Diacetyl- und das Dibenzoylderivat des *m*-Brom-*m*-*p*-Toluylendiamins (diese Berichte XXIII, 1045) ist im Zusammenhange mit der vorliegenden Arbeit von A. Hartmann bereits dargestellt worden (diese Berichte XXIII, 1049).

So wurden dargestellt:

Diacetyl-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH.CO.CH_3)_2$. Krystallisirt aus Wasser in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln oder in dicken, flächenreichen Krystallen. Schmp. 185—186°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und schon in kaltem Eisessig; sehr wenig löslich in Aether, Benzol, Ligroïn. Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$
C	62.00	62.20	62.50 pCt.
H	6.46	6.47	6.25 »

Dibenzoyl-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH.CO.C_6H_5)_2$ [1]). Kleine, dünne Prismen aus Eisessig. Schmilzt bei etwa 300° unter Zersetzung. In den üblichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich; ziemlich leicht löslich in siedendem Benzoësäureäthylester. Bei der Analyse wurde gefunden:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
C	75.62	—	75.95 pCt.
H	5.32	—	5.06 »
N	—	9.01	8.86 »

Diacetyl-*o*-Toluylendiamin, $\overset{1}{C}H_3.C_6H_3(\overset{3.4}{N}H.CO.CH_3)_2$, krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Prismen, die bei 210° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben wie die der entsprechenden Phenylenverbindung. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$
C	64.11	63.84	—	64.08 pCt.
H	6.97	7.17	—	6.80 »
N	—	—	14.13	13.59 »

Bei gewöhnlichem Drucke destillirt, geht das Diacetyl-*o*-Toluylendiamin unter Abspaltung von Essigsäure in Aethenyltoluylenamidin über.

Dipropionyl-*o*-Toluylendiamin, $\overset{1}{C}H_3.C_6H_3(\overset{3.4}{N}H.CO.C_2H_5)_2$, wurde aus Wasser (Analyse I) in langen, flachen Nadeln erhalten. Schmp. 133°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich, nur in Aether wenig, in Ligroïn fast gar nicht löslich. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_2$
C	66.39	66.27	66.67 pCt.
H	7.89	8.10	7.69 »

[1]) Hinsberg und Udránszky a. a. O.

Um die Beständigkeit der Verbindung zu prüfen, wurde dieselbe unter einem Drucke von 84 mm destillirt. Das Thermometer stieg dabei, ohne einen constanten Siedepunkt anzuzeigen, allmählich bis auf 275°. Das halbfeste Destillat wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und erwies sich als zum grösseren Theile aus unveränderter Dipropionylverbindung (Analyse II) bestehend. Aus der mit Ammoniak versetzten, alkoholischen Mutterlauge schied sich ein weisser Niederschlag ab, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Analyse und sein Verhalten gegen verdünnte Säuren, in denen er leicht löslich ist, liess ihn erkennen als

Propenyltoluylenamidin, $CH_3.C_6H_3\begin{cases}NH\\ \\ N\end{cases}C.C_2H_5$.

Eigenthümlich verästelte Nadeln vom Schmp. 166°. In siedendem Wasser ziemlich schwer löslich, in Ligroïn nahezu unlöslich, in den übrigen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich. Bei der Analyse ergab sich:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$
C	74.55	75.00 pCt.
H	7.79	7.50 »

Dibenzoyl-*o*-Toluylendiamin, $\overset{1}{C}H_3.C_6H_3.(\overset{3.4}{N}H.CO.C_6H_5)_2$, ist schon von Hübner[1]) und von Hinsberg und Udránszky (l. c.) erhalten worden. Wir fanden den Schmelzpunkt wie die Letztgenannten bei 263—264°.

Dicinnamyl-*o*-Toluylendiamin, $CH_3.C_6H_3(\overset{3.4}{N}H.CO.C_8H_7)_2$. Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche Zimmtsäureanhydrid erhielten wir leicht und rasch nach der Vorschrift[2]) von Liebermann aus Zimmtsäure und Essigsäureanhydrid. Das Dicinnamylderivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln, schmilzt bei 205—206° nach vorherigem Erweichen, ist in Wasser, Aether und Ligroïn fast unlöslich, sonst leicht löslich. Analysenergebniss:

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{22}N_2O_2$.
C	78.20	78.53 pCt.
H	6.11	5.76 »

Diacetyl-*o*-Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH.CO.CH_3)_2$, erhielt Lawson[3]) durch Kochen von salzsaurem *o*-Naphtylendiamin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Wir stellten es aus der freien Base und dem Anhydrid dar und fanden die Angaben Lawson's bestätigt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 314.
[2]) Diese Berichte XXI, 3373.
[3]) Diese Berichte XVIII, 801.

Dipropionyl-o-Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH.CO.C_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen. Schmp. 191—192°. In Aether und Ligroïn so gut wie unlöslich, in den sonstigen Lösungsmitteln beim Erwärmen leicht löslich. Die Analyse lieferte folgende Zahl:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_2$.
N	10.64	10.37 pCt.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

292. T. Sandmeyer: Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Aus der im Heft 10 dieser Berichte erschienenen Abhandlung von Georg Tobias[1]) ersehe ich leider von neuem wieder, wie ein in meiner Publikation[2]): »Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor etc.« vorhandener Druckfehler fortwährend zu Missverständnissen Veranlassung giebt. Bei der Vorschrift zur Darstellung des Diazobenzolchlorides fehlt nämlich das Wort »Wasser«, wodurch die Meinung erweckt wird, als ob ich das Anilin in concentrirt salzsaurer Lösung diazotirt hätte. Der betreffende, übrigens früher schon einmal in einem Druckfehlerverzeichniss corrigirte Passus sollte also lauten: »Diese letztere (die Diazobenzolchloridlösung) wurde bereitet durch Lösen von 30 g Anilin in 67 g, mit 200 g Wasser verdünnter Salzsäure (spec. Gewicht 1.17) und allmählichen Zusatz von 23 g Natriumnitrit, gelöst in 60 g Wasser, unter Kühlung«.

Die verwendete Salzsäuremenge ist folglich nicht grösser, als um eine fast neutrale Diazobenzolchloridlösung zu liefern und erreicht erst mit der zur Lösung des Kupferchlorürs nöthigen Salzsäure das Quantum von 146 g.

In der gleichen Täuschung war nun jedenfalls auch L. Gattermann befangen, der bei seinen »Untersuchungen über Diazoverbindungen«[3]) zur Ueberführung von Anilin in Chlorbenzol im Vergleich zu meiner Vorschrift an Salzsäure gerade die doppelte, an Kupfer die dreifache Menge brauchte, um trotzdem eine geringere Ausbeute zu erzielen. Die zwei einzigen Fälle, wo letztere, allerdings auch mit

[1]) Diese Berichte XXIII, 1628.
[2]) Diese Berichte XVII, 1633.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1218.

einem entsprechenden Mehraufwand an Salzsäure und Kupfer, die meinige übersteigt, sind in Vergleich mit zwei Beispielen gezogen, bei denen ich eine Modification des Verfahrens anbrachte, das nur für schlecht diazotirbare Körper wie z. B. Diamine Werth hat, dem aber für normal diazotirbare Amine die von mir beim Anilin angegebene Methode stets vorzuziehen ist. Da auch bei dem von Gattermann empfohlenen Verfahren nicht das metallische Kupfer, sondern Kupferchlorür, entstanden zum einen Theil aus der oberflächlichen Oxydulschicht des so leicht oxydabeln Kupferpulvers, zum andern durch directe Chlorabgabe des Diazobenzolchlorides an das Kupfer (daher Diphenyl als Nebenproduct), das wirksame Agens ist und desshalb seine Methode im Princip mit der meinigen übereinstimmt, so fragt es sich nur noch, ob das Arbeiten in der Kälte dem in der Wärme vorzuziehen ist. Ich glaube, dass sich in diesem Punkt schwer eine allgemein gültige Norm aufstellen lässt, und wo es auf grosse Ausbeuten ankommt, man am besten für jeden speciellen Fall die geeignetste Temperatur ausprobirt.

Basel. Anilinfarbenfabrik von J. R. Geigy & Co.

293. W. v. Miller und Rohde: Zur Synthese von Indenderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.]

(II. Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. Juni.)

Condensation von Ketonen zu Indenderivaten.

In unserer ersten Mittheilung [1]) haben wir die Bedingungen gekennzeichnet, unter denen es uns gelungen ist, Aldehyde der Zimmtsäurereihe in Indenderivate überzuführen. Ketone sind nach dem vorliegenden experimentellen Material besser zur Indenbildung befähigt. Schon mit Benzylaceton, dem Analogon des Hydrozimmtaldehyds, konnten wir die Indencondensation verwirklichen. Allerdings ist hier die Menge des gebildeten Indenkörpers (γ-Methylinden) eine minimale, so dass uns der Nachweis desselben nicht gelungen wäre, hätten wir

[1]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXII, 1830.

denselben nicht zuvor auf dem Wege von Roser[1]) dargestellt; immerhin beweist unser Versuch, dass bei den Ketonen als allgemein gültige Bedingung der Indenbildung nur die Aufhebung der doppelten Bindung in der Seitenkette aufzufassen ist und dass beispielsweise der Carbäthoxylgruppe im Benzylacetessigester nur die Bedeutung eines (allerdings sehr) begünstigenden Momentes zukommt.

In der Metastellung nitrirte Ketone der Zimmtsäurereihe schliessen sich in ihrem Verhalten bei der Reduction mit Zinn- und Salzsäure ganz den entsprechenden Aldehyden an. *m*-Nitrobenzalaceton giebt ebensowenig wie *m*-Nitrozimmtaldehyd ein Indenderivat; *m*-Nitro-*α*-methylbenzalaceton, das Analogon des *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyds, liefert dagegen unter den angegebenen Bedingungen *m*-Amido-*β*-*γ*-dimethylinden.

Condensationsversuch mit Benzylaceton.

Da Vorversuche ergeben hatten, dass das Benzylaceton, wenn es überhaupt zur Indenbildung befähigt ist, diese Befähigung nur in sehr geringem Grade besitzt, so schritten wir zunächst zum Studium des *γ*-Methylindens.

Die Darstellung dieses Körpers vollführten wir nach der Vorschrift von Roser (loc. cit.) durch Destillation der Methylindencarbonsäure mit Natronkalk.

Wir erhielten das Methylinden auf diese Weise in reichlicher Menge als ein hellbraunes Oel von sehr charakteristischem Geruch, welches mit Wasserdämpfen leicht und farblos übergeht.

Den Siedepunkt desselben fanden wir nach wiederholter Destillation über Natrium zwischen 199.5—204.5 (corr. und auf 760 mm Druck reducirt).

Charakteristisch ist das Verhalten dieser Verbindung gegen concentrirte Schwefelsäure. Bringt man einen Tropfen derselben in etwa 1 ccm dieser Säure, so färbt sich dieselbe gelbbraun mit sehr stark grüner Fluorescenz. Verdünnt man die Lösung vorsichtig mit Wasser, so geht die Farbe durch Dunkelgelbroth allmählich in ein schönes Roth über; gleichzeitig scheiden sich violettroth gefärbte Harzmassen aus. Verdünnt man noch weiter, so tritt allmählich Entfärbung ein.

Von besonderer Bedeutung war für uns der Nachweis, dass das Methylinden eine Combination mit Pikrinsäure eingeht.

Wir stellten diese Verbindung durch Abdampfen eines Gemisches der alkoholischen Lösungen von überschüssigem Methylinden und Pikrinsäure dar. Hat man bis fast zur Syrupsconsistenz eingedampft und lässt dann erkalten, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei langer, orangegelber, radialgestellter Nadeln. Auf einem Thonscherben

[1]) Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 159.

getrocknet und dann zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresst geben dieselben ein orangegelbes Pulver, welches bei 75—76° unter vorheriger Sinterung zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt. Die Verbindung riecht nach Methylinden und ist sehr zersetzlich. Als eine Probe davon auf einem Thonscherben mit Petroläther übergossen wurde, trat eine rasche Verfärbung ein und das zurückbleibende Pulver bestand nun aus fast reiner Pikrinsäure (gefundener Schmelzpunkt: 120°, statt 122.5°). Auch beim Liegen am Licht an der Luft findet allmählich Zersetzung unter Verfärbung und Abscheidung von Pikrinsäure statt. Beim Kochen mit Wasser wird das Product ebenfalls zerlegt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in:

0.1455 g Substanz 16.6 ccm Stickstoff. Temp. = 23°. Bar. = 720 mm.

Ber. für $C_{10}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$	Gefunden
N 11.7	12.17 pCt.

Die Condensation des Benzylacetons versuchten wir nach der von Roser (Ann. Chem. Pharm. 247, 157) für die Condensation des entsprechenden Esters gegebenen Vorschrift.

Das Benzylaceton war durch trockene Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem und essigsaurem Kalk gewonnen worden [1]). Es siedete zwischen 234—235° (corr. und auf 760 mm Druck reducirt).

45 g des Ketons wurden in 360 g concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Unter Erwärmung tritt hierbei Lösung ein und es resultirt eine dicke, dunkel gelbrothe Flüssigkeit, bei welcher nach längerem Stehen etwas der Geruch nach schwefliger Säure hervortritt.

Nach Ablauf von 24 Stunden wurde die Flüssigkeit in das mehrfache Volumen Wasser gegossen. Es tritt hierbei nur eine mässige Trübung ein, weil offenbar der grösste Theil des Ketons sulfurirt wurde und bei der Destillation gehen nur sehr geringe Mengen Oel über. Dasselbe ist farblos und erinnert in seinem Geruch sofort an Methylinden. Durch Ausschütteln mit Aether, Trocknen der Lösung über Chlorcalcium und Abtreiben des Aethers wurde es isolirt. Die Menge betrug ca. 1.5 g. Der Versuch, aus dem erhaltenen Körper die Pikrinsäureverbindung des Methylindens darzustellen, gelang erst, als wir denselben fractionirt destillirt hatten, bei der Fraction 198—205° (corr. Bar. = 716 mm). Die Pikrinsäureverbindung hatte den Schmelzpunkt 75° und zeigte auch sonst alle Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung. Zur Analyse reichte die Substanz nicht aus. Die der Pikrinsäure zu Grunde liegende Fraction hatte den Geruch des Methylindens und verhielt sich auch wie dieses gegen concentrirte Schwefelsäure. Benzylaceton ist also zur Indenbildung befähigt.

---

[1]) Jackson, diese Berichte XIV, 890.

α-Methylbenzylaceton, $C_6H_5 . CH_2 . \overset{CH_3}{\underset{|}{CH}} . CO . CH_3$.

Da dieses Keton einen α-Substituenten in der Seitenkette enthält, so war zu erwarten, dass es leichter als das Benzylaceton in das entsprechende Inden (Dimethylinden) übergehen würde. Leider waren wir aber nicht in der Lage, die Eigenschaften (Sdp. etc.) des zu erwartenden Körpers, wie beim Benzylaceton, im Voraus zu kennen und so war es uns bei der augenscheinlich minimalen Ausbeute nicht möglich, das Condensationsproduct zu isoliren und zu charakterisiren. Anscheinend war auch hier ein Theil des Ketons sulfurirt worden, ausserdem aber dürfte dem entstehenden Dimethylinden, wie dem Methylinden[1]), nur eine geringe Beständigkeit gegen concentrirte Schwefelsäure innewohnen.

Wir begnügen uns hier, die Darstellung und die Eigenschaften des noch nicht beschriebenen α-Methylbenzylacetons zu bringen.

Dasselbe wurde durch trockene Destillation eines Gemenges von α-methylhydrozimmtsaurem und essigsaurem Kalk dargestellt. Durch öfters wiederholte fractionirte Destillation der hierbei entstehenden Producte gelingt es, das Keton in der Fraction 234—241° (corr. und auf 760 mm Druck red.) zu fassen. Bei der Destillation scheint es sich etwas zu zersetzen, weshalb Destillation unter vermindertem Druck zu empfehlen ist.

α-Methylbenzylaceton bildet ein fast farbloses Oel, welches ähnlich wie Benzylaceton riecht. Eine Analyse der Fraction 238—239° (corrigirt und reducirt) ergab bei Anwendung von 0.1443 g Substanz 0.4329 g Kohlensäure und 0.111 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5 . CH_2 . CH(CO_3) . CO . CH_3$		Gefunden
C	81.48	81.82 pCt.
H	8.66	8.55 »

Mit Natriumbisulfit combinirt sich das Methylbenzylaceton nicht, oder nur schwierig. Phenylhydrazin giebt damit ein öliges Product.

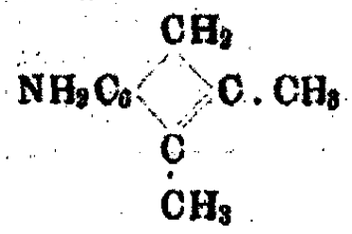
Bemerkenswerth ist, dass der Benzylacetessigester[2]), in welchem der α-Substituent ein Carbäthoxyl ist, gegenüber dem Methylbenzylaceton, wo eine Methylgruppe figurirt, so glatt in das entsprechende Indenderivat übergeht. Offenbar vermag die Carbäthoxylgruppe dem entstehenden Indenderivat mehr Schutz gegen das Condensationsmittel zu bieten als die Methylgruppe, ausserdem aber dürfte das Carbäthoxyl auch die Sulfurirung des Benzylacetessigesters erschweren.

---

[1]) Vergl. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 134.

[2]) Den *p*-Nitrobenzylacetessigester konnte Roser nicht in die entsprechende Methylindencarbonsäure überführen (Vergl. Ann. Chem. Pharm. 247, 136). Hier erweist sich also die Nitrogruppe direct schädlich.

Anton Munkert: Metaamido-$\beta\gamma$-Dimethylinden,



Dasselbe wurde aus *m*-Nitro-*α*-methylbenzalaceton durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt, also in derselben Weise wie das *m*-Amidomethylinden von v. Miller und Kinkelin aus *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyd[1]).

m-Nitro-*α*-methylbenzalaceton erhält man durch Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Methyläthylketon in wässrig alkoholischer Lösung und unter Zusatz von sehr wenig Natronlauge. Das ölige Condensationsproduct wurde nicht isolirt, sondern gleich direct in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete salzsaure Lösung wurde vom Alkohol befreit, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat schieden sich glänzende krystallinische Blättchen ab, welche die charakteristischen Eigenschaften der bis jetzt bekannten *m*-Amidoindenderivate zeigten. Der Schmelzpunkt wurde zu 62—63° gefunden. Die Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung, ist äusserst leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, konnte aber ohne Zersetzung nicht umkrystallisirt werden. Am Licht zersetzt sie sich äusserst schnell unter Verfärbung. Da der Körper sich in Folge dieses Verhaltens zur Analyse nicht geeignet zeigte, so musste an die Darstellung eines beständigen Derivates gedacht werden. Als solches erwies sich die Benzoylverbindung, welche nach der von Baum[2]) beschriebenen Methode unschwer zu bekommen war. Das Benzoylproduct stellte Krystallwärzchen dar, die bei 198° unter Bräunung schmolzen und bei 170° zu sintern begannen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 5.73 pCt., ber. für $C_{18}H_{17}NO$: 5.32 pCt. Stickstoff.

Da das *m*-Nitrobenzalaceton ganz wie der entsprechende Metanitrozimmtaldehyd mit Zinn und Salzsäure kein Indenderivat lieferte, so muss man annehmen, dass die Ursache hiervon das Fehlen des *α*-Substituenten in der Seitenkette ist. Ob letzterer für die Reduction der doppelten Bindung in Betracht kommt[3]), oder auch sonst nöthig ist, musste ein Versuch mit *m*-Amidobenzylaceton ergeben. Letzteres wurde dargestellt, indem zunächst das Nitrobenzalaceton

---

[1]) v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 530.

[2]) Baum, diese Berichte XIX, 307c.

[3]) Aehnlich wie die *α*-Nitrogruppe in der *m*-Nitro-*α*-nitrozimmtsäure (Friedländer, Ann. Chem. Pharm. 229, 226).

durch Eisenvitriol und Ammoniak zu Amidobenzalaceton und dieses dann mit einem sehr grossen Ueberschuss von Natriumamalgam in stets sauer gehaltener Lösung in der Seitenkette reducirt wurde.

Das Amidobenzalaceton wurde bei oben erwähnter Reduction als ein öliges Product erhalten. Nach der Methode von Baum (l. c.) wurde daraus die Benzoylverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in kleinen Wärzchen vom Schmelzpunkt 125°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 5.49 pCt.

Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH.CO.CH_3\\NH.CO.C_6H_5\end{matrix}$

N 5.28 pCt.

Das Amidobenzylaceton resultirte ebenfalls als Oel; die Benzoylverbindung konnte dagegen auch hier fest erhalten werden.

Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn schmolz dieselbe zwischen 94—95°.

Ber. für $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2.COCH_3\\NH.CO.C_6H_5\end{matrix}$		Gefunden
C	76.40	75.97 pCt.
H	6.36	6.44 »

Dass bei der Reduction des Amidobenzalacetons mit Natriumamalgam wirklich ein Keton entstanden war und nicht etwa der secundäre Alkohol, kann man schon daraus schliessen, dass nur eine Benzoylgruppe in die Verbindung eingetreten ist, während sonst auch die Benzoylirung im Alkoholhydroxyl stattgefunden haben würde. Ausserdem aber folgt dies auch aus der Fähigkeit des erhaltenen Oeles, sich mit Phenylhydrazin zu combiniren.

Der Behandlung mit Zinn und Salzsäure unterworfen, liefert Amidobenzylaceton kein mit Wasserdampf flüchtiges Product. Hieraus folgt, dass dasselbe unter den Bedingungen, welche für das *m*-Nitro- resp. *m*-Amido-*α*-methylbenzalaceton genügen, unfähig zur Indenbildung ist; dem *α*-Substituenten in der Seitenkette käme also in jedem Falle noch eine weitere Function als die Ermöglichung der Reduction der Seitenkette zu.

294. W. v. Miller und Rohde: Zur Synthese von Indenderivaten.

[III. Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Condensation von Säuren zu Indenderivaten.

Die Zimmtsäuren resp. ihre Derivate sind offenbar am meisten zur Indenbildung befähigt. Zwar ist es nicht gelungen, die Hydrozimmtsäure[1]), das Analogon des Benzylacetons, auch in dieser Richtung zu condensiren, dagegen können Zimmtsäurederivate, also Körper, bei denen die sonst erforderliche Bedingung einer reducirten Seitenkette nicht erfüllt ist, in Indenderivate übergehen (vergl. diese Berichte XXII, 1832). Fehlt ein α-Substituent in der Seitenkette (vergl. diese Berichte XII, 1831), so muss ein Substituent im Benzolkern vorhanden sein. Früher glaubten wir, gestützt auf das vorliegende experimentelle Material, dass dieser Substituent in der Metastellung vorhanden sein müsse; es hat sich aber inzwischen gezeigt, dass bei den Säuren die Indenbildung nicht, wie bei den Aldehyden, an die Besetzung der Metastellung geknüpft ist, sondern, dass beispielsweise ausser der Metabromhydrozimmtsäure auch die Parabromhydrozimmtsäure und wohl auch die Orthobromhydrozimmtsäure zur Indenbildung befähigt ist. Dagegen muss der Substituent, wie bei den Aldehyden, von bestimmtem Charakter sein.

Ausser Brom und Chlor ist auch eine in den Benzolkern eingetretene Methylgruppe im Stande, die Säure zur Indenbildung zu befähigen und zweifellos werden sich auch noch andere Gruppen finden, welche sich hierfür günstig erweisen. Dagegen bleibt die Indenbildung aus, wenn eine Amidogruppe Substituent ist, während bei den Aldehyden gerade diese Gruppe die Indenbildung ermöglicht[2]).

---

[1]) Durch Erhitzen von Hydrozimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° erzielten wir in kleiner Menge einen nach vorläufigen Versuchen bei etwa 134° schmelzenden Körper, dessen Untersuchung Hr. Dr. Gerdeissen übernommen hat. Das aus der Hydrozimmtsäure zu erwartende Hydrindon wurde bisher nur auf dem Wege von Hausmann und Gabriel aus Orthocyanbenzylessigester (diese Berichte XXII, 2018) und auf dem Wege von Arnold König durch trockene Destillation von orthocarbonhydrozimmtsaurem Kalk, resp. durch Destillation der freien Säure, erhalten (C. Koenig, Theorie und Geschichte der 5-gliedrigen Kohlenstoffringe S. 56).

[2]) Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Condensation der Aldehyde unter dem Einfluss von Zinn und Salzsäure erfolgt, während für die entsprechenden Säuren concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel verwendet wurde, da Zinn und Salzsäure hier nicht genügt. Wahrscheinlich fallen bei der Verwendung von concentrirter Schwefelsäure die Amidoverbindungen andern Reactionen anheim.

Bildung von Methylhydrindon $C_6H_4<^{CH_2}_{C\ O}>CH.CH_3$.

Dasselbe entsteht aus α-Methylhydrozimmtsäure unter dem condensirenden Einfluss von concentrirter Schwefelsäure. Langsam und in geringem Grade vollzieht sich die Indenbildung schon bei gewöhnlicher Temperatur; rasch und verhältnissmässig glatt, wenn man eine erhöhte Temperatur anwendet.

Die zur Condensation verwendete α-Methylhydrozimmtsäure haben wir uns durch Reduction der entsprechenden ungesättigten Säure nach dem von Erlenmeyer[1]) für die Darstellung der Hydrozimmtsäure angewandten Verfahren mittelst Natriumamalgam verschafft[2]). Das Rohproduct bildete ein Oel, welches wir nicht zum Erstarren bringen konnten. Erst als wir dasselbe sorgfältig ausfractionirten und die einzelnen Fractionen für sich der Kälte aussetzten, gelang es, die Fraction 271—275° (uncorr.) krystallisirt zu erhalten und mit dieser dann auch die übrigen Fractionen fest zu bekommen. Die Säure zeigte den von Conrad und Bischoff angegebenen Schmelzpunkt (37°)[3]). Die Condensation der Säure zu Methylhydrindon geschah in folgender Weise.

Je 10 g der Säure wurden in 120 g concentrirter Schwefelsäure von 150° (Therm. in der Schwefelsäure) eingeschüttet, damit einige Augenblicke verrührt bis zur vollständigen Lösung und die klare, röthlichbraune Flüssigkeit möglichst rasch abgekühlt. Dieselbe wurde dann in das mehrfache Volumen Wasser gegossen, die erhaltene trübe Flüssigkeit mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Methylhydrindon geht dabei als ein leicht flüchtiges, farbloses Oel über, welches etwas schwerer ist wie Wasser und einen sehr charakteristischen, starken Geruch besitzt, der an Pfeffermünz erinnert. Das Oel wurde mit Aether extrahirt und über Chlorcalcium getrocknet. Das Methylhydrindon hinterbleibt beim Abdestilliren des Aethers als ein schwach gelblich gefärbtes Oel. Durchschnittlich wurden 60 pCt. vom Gewicht der verwendeten Säure gewonnen.

Bei einem Druck von 719 mm geht das Methylhydrindon der Hauptsache nach zwischen 244—246° (corr.) über, anscheinend aber nicht ganz unzersetzt, da das Destillat Natronlauge bräunlich färbt, das nicht destillirte Product aber nicht. Uebrigens zeigte sich dieselbe Erscheinung auch bei einem unter vermindertem Druck (bei 117 mm) gewonnenen Destillat. Der Siedepunkt lag in diesem Falle zwischen 167 und 170° (uncorr.).

---

[1]) Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 137, 328.
[2]) Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 184.
[3]) Conrad und Bischoff, l. c.

Eine Analyse ergab bei Anwendung von 0.1951 g Substanz 0.5866 g Kohlensäure und 0.1248 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O$	Gefunden
C	82.19	82.00 pCt.
H	6.85	7.11 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, welche Hr. Dr. v. Klobukow auszuführen die Güte hatte, ergab Werthe, welche auf die einfache Formel stimmen.

Das Methylhydrindon ist in Wasser etwas löslich, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In Alkalien ist es unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schwach bräunlich-rosaer Farbe. Beim Schütteln der Lösung beobachtet man eine schön blauviolette Fluorescenz.

Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure.

Die Ketonnatur des Methylhydrindons ergiebt sich aus der Befähigung zur Bildung einer Phenylhydrazinverbindung. Wir gewannen dieselbe durch Schütteln einer alkoholischen Lösung des Methylhydrindons mit dem Fischer'schen Reagenz. Sie fällt hierbei zunächst ölig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einer gelben krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 116°.

0.2002 g Substanz gaben 22.1 ccm Stickstoff bei 18.5° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$	Gefunden
C	11.87	12.07 pCt.

Wie schon früher (diese Berichte XXII, 1831) erwähnt, haben wir auch die α-Phenylhydrozimmtsäure condensirt und dabei ein Product erhalten, das nach seinen analytischen Zahlen, seinen Oxydationsproducten (Phtal- und Benzoësäure) und besonders nach seiner Synthese Phenylhydrindon sein müsste. Da dasselbe aber im Verhalten vom Methylhydrindon z. Th. abweicht, so wollen wir noch weitere Versuche anstellen, bevor wir uns definitiv über dasselbe äussern. Die Prüfung anderer α-substituirter Hydrozimmtsäure ist ebenfalls beabsichtigt.

Walther Miersch: Bromhydrindone.

W. v. Miller und Rohde haben in ihrer Abhandlung über Indensynthesen[1]) eines von ihnen als Bromhydrindon erkannten Körpers Erwähnung gethan, den Th. Göring[2]) als Nebenproduct bei der Sulfurirung von Bromhydrozimmtsäure erhalten hat. Ob dieses Bromhydrindon aber aus Para- oder Metabromhydrozimmtsäure entstanden

[1]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXII, 1830.

[2]) Th. Göring, Chem. Centralblatt 1877, 799 und 813, sowie Inaug.-Diss., München 1877.

war, konnte damals bei der zweifelhaften Reinheit des von Göring verwendeten Ausgangsproductes nicht festgestellt werden. Es wurde mir daher die Aufgabe zu Theil, Metabrombydrindon aus unzweideutigem Material darzustellen.

Metabrombydrindon: $BrC_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$.

Ich ging hierbei von der Metabrombydrozimmtsäure aus. Zu dieser kam ich, ausgehend vom Metabrombenzaldehyd, mit Hülfe der Perkin'schen Reaction.

Metabrombenzaldehyd ist schon früher von White[1]) nach der Methode von Lauth und Grimaux, sowie von H. Müller[2]) durch Bromiren von Benzaldehyd bei Gegenwart wasserentziehender Mittel dargestellt worden.

Ich gewann denselben auf folgende Weise: 25 g Metanitrobenzaldehyd wurden mit 210 g Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) übergossen und mit 60 g Zinn bei 60—70° reducirt. Hierauf wurde unter Weglassung von Kupferbromür bei Zimmertemperatur vorsichtig diazotirt, dann auf dem Wasserbade erhitzt und der gebildete Brombenzaldehyd sogleich mit Wasserdampf übergetrieben. Er resultirte als ein gelbes Oel.

Zur Ausführung der Perkin'schen Reaction wurden 60 g Metabrombenzaldehyd mit 120 g Essigsäureanhydrid und 20 g Natriumacetat etwa 20 Stunden am Rückflusskühler auf 140 — 150° erhitzt. Aus dem noch warmen, in Wasser gegossenen Reactionsgemisch wird etwas unveränderter Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben, wobei die gebromte Säure als Oel zurückbleibt und beim Erkalten erstarrt. Ein kleiner Theil krystallisirt aus dem überstehenden Wasser aus. Man behandelt in der Wärme mit Sodalösung, filtrirt vom Harz ab und fällt dann in der Kälte mit Schwefelsäure. Man erhält so 54 g ziemlich reine Säure, welche die Eigenschaften der von Gabriel[3]) dargestellten zeigt. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Säure wurde bei 176—177° gefunden.

Die Reduction zu Metabrombydrozimmtsäure wurde zunächst mit 4 pCt. Natriumamalgam versucht, da jedoch hierbei fast alles Brom herausgenommen wird, wendete ich bei einem zweiten Versuch Jodwasserstoffsäure und Phosphor als Reductionsmittel an.

Es wurden 40 g Metabromzimmtsäure mit 400 g Jodwasserstoff und 12—15 g rothem Phosphor zunächst 2 Stunden und sodann unter weiterem Zusatz von 12—15 g Phosphor noch 3 Stunden am Rückfluss-

---

[1]) White, diese Berichte XIV, 1286.
[2]) H. Müller, diese Berichte XVIII, Ref. 680.
[3]) Gabriel, diese Berichte XV, 2297.

kühler erhitzt. Das beim Erkalten erstarrende, mit Phosphor durchsetzte Oel wurde in der Wärme mit Natriumcarbonat digerirt, der Phosphor abfiltrirt und die Metabrombydrozimmtsäure mit Salzsäure gefällt. Nach wiederholter Reinigung erhält man die Säure in schönen, wasserhellen Nadeln, über deren Charakter ein Zweifel nicht bestehen konnte, obwohl sie im Schmelzpunkt etwas unter dem von Gabriel angegebenen blieb.

Zur Indoncondensation wurden 3.5 g krystallisirte Säure in 100 g concentrirte Schwefelsäure von 145° eingetragen und nach Lösung der Säure, die sehr schnell erfolgte, auf Schnee gegossen (Abkühlung auf —18°), wobei sich eine braune, flockige Masse ausscheidet. Diese liefert mit Wasserdampf einen weissen Körper, der sich theilweise im Kühler in Krystallnadeln absetzt. Ausbeute: 40—50 pCt.

Der Körper zeigte den charakteristischen Geruch der Indone und alle übrigen Eigenschaften derselben. Der Schmelzpunkt lag aber bei 122 — 123°, während das Göring'sche Product den Schmelzpunkt 112° zeigte.

Elementaranalyse:

	Ber. für C_9H_7OBr	Gefunden
C	51.19	51.40 pCt.
H	3.32	3.50 »

Es war somit erwiesen, dass das Bromhydrindon Göring's nicht aus Metabrombydrozimmtsäure entstanden sein konnte, sondern offenbar aus der Paraverbindung, woraus folgt, dass bei den Säuren der zur Indenbildung nöthige Substituent im Benzolkern nicht an die Metastellung gebunden ist. Zum directen Beweise dessen unternahm ich auch noch die Darstellung des Bromhydrindons aus Parabromhydrozimmtsäure.

Parabromhydrindon, $BrC_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$.

Die Parabrombydrozimmtsäure wurde schon von Göring[1]) und später von Gabriel und Zimmermann[2]) durch directes Bromiren der Hydrozimmtsäure dargestellt; doch konnte die so erhaltene Säure leicht durch Beimengungen von Isomeren verunreinigt sein. Ich suchte daher durch Reduction der Paranitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Bromwasserstoff und Ersetzung der Amidogruppe durch Brom auf dem Wege der Diazotirung zur Parabrombydrozimmtsäure zu gelangen.

25 g Nitrosäure wurden mit 165 g Bromwasserstoff (specifisches Gewicht 1.49) übergossen und mit 45 g Zinn bei gelinder Temperatur reducirt. Das Zinn wurde sodann völlig mit Schwefelwasserstoff ge-

[1]) Göring (loc. cit.).
[2]) Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1683.

fällt und die Flüssigkeit stark eingedampft. Es wurde so eine Krystallisation erhalten, von der eine Probe nach dem Umkrystallisiren aus Wasser 2—3 cm lange, farblose Spiesse von bromwasserstoffsaurer Amidohydrosäure lieferte.

Die Hauptkrystallmasse wurde mit 50 g Bromwasserstoffsäure und 10 g Natriumnitrit bei Zimmertemperatur diazotirt, wobei sich die Diazoverbindung in schönen gelben Nadeln abschied.

Die Gesammtflüssigkeit wurde sodann erhitzt, um die Diazoverbindung zu zerstören, die unreine, ölige Säure in Natriumcarbonat gelöst und sodann mit Schwefelsäure wieder ausgefällt. Nach mühsamem Reinigungsprocess erstarrt die gelbe Masse unter der Luftpumpe zu einem Krystallbrei. Dieser lieferte nach ca. 20-maligem Auskochen mit Ligroïn 5 g schwachgelbe Parabrombydrozimmtsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde die Säure endlich auf den Schmelzpunkt 134—135° gebracht und in schönen, farblosen, platten Nadeln erhalten [1]). Diese Säure wurde endlich in gewöhnlicher Weise der Indencondensation mit Schwefelsäure bei 145° unterworfen und die Lösung sodann auf Eis gegossen, wobei sich eine harzige Masse am Boden absetzt. Mit Wasserdampf geht ein schneeweisser, flockiger Körper über (feine Krystallnädelchen unter dem Mikroskop), der sofort den von Göring angegebenen Schmelzpunkt 111—112° ergab. Eine Brombestimmung ergab 37.7 pCt. Brom. Berechnet: 37.91 pCt. Das Göring'sche Bromhydrindon repräsentirt also in der That die Parabromverbindung.

R. Zsigmondy: Ueber Chlorhydrindone.

Metachlorhydrindon. $ClC_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$.

Die Bildung des *m*-Chlorhydrindons erfolgt durch Condensation von *m*-Chlorhydrozimmtsäure unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure.

Die *m*-Chlorhydrozimmtsäure wurde abweichend von Gabriel und Herzberg [2]) durch Reduction von *m*-Chlorzimmtsäure mittelst Natriumamalgam dargestellt [3]). Letzere war nach der Perkin'schen Synthese aus *m*-Chlorbenzaldehyd gewonnen worden.

---

[1]) Die durch Bromirung der Hydrozimmtsäure von Gabriel erhaltene Parasäure schmilzt bei 135—136° (diese Berichte XIII, 1683).

[2]) Gabriel und Herzberg, diese Berichte XVI, 2009.

[3]) Die Metachlorhydrozimmtsäure war im Schmelzpunkt nicht ganz auf 78° zu bringen. Es scheint, dass wie bei der entsprechenden bromirten Säure, jedoch in viel geringerem Grade durch das Natriumamalgam Halogen herausgenommen wird. Für die Indenbildung ist dies irrelevant, da ja die chlorfreie Säure kein Indenderivat liefert.

Zur Condensation wurden je 10 g *m*-Chlorhydrozimmtsäure in 160 g concentrirte Schwefelsäure von 150—170° eingetragen, damit bis zur Lösung verrührt und dann in eine in kaltes Wasser tauchende Bleipfanne geschüttet. Die schnelle Kühlung ist nothwendig, weil längeres Erhalten einer Temperatur von 150—170° einen Theil des Hydrindons wieder zerstören würde.

Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, wäscht diesen mit Sodalösung und isolirt dann das gebildete Chlorhydrindon durch Abdestilliren des Aethers. Es hinterbleibt hierbei als ein braungelber krystallinischer Kuchen. Die Ausbeute beträgt im Mittel 55—60 pCt. der Theorie.

Gereinigt wird das Chlorhydrindon durch Uebertreiben mit Wasserdampf und darauf folgendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Man erhält es so in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95°, welche leicht sublimiren. Der Siedepunkt der Substanz liegt bei 274° (uncorr.); sie siedet unzersetzt.

Charakteristisch ist der eigenthümlich-pfeffermünzartige Geruch der Substanz, der namentlich beim Erhitzen mit Wasser hervortritt.

Chlorhydrindon ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Eisessig.

I. 0.2055 g der über Schwefelsäure getrockneten Kryställchen gaben bei der Verbrennung 0.0871 g Wasser und 0.4891 g Kohlensäure.

II. 0.3554 g Substanz gaben 0.3016 g Chlorsilber.

Ber. für C_9H_7ClO		Gefunden
C	64.86	64.90 pCt.
H	4.21	4.72 »
Cl	21.31	21.01 »

Herr Dr. N. v. Klobukow hatte die Güte, das Molecular-gewicht des Chlorhydrindons nach der Methode von Raoult zu bestimmen. Die gefundenen Werthe bestätigen die einfache Formel.

Phenylhydrazinverbindung. Wird Chlorhydrindon mit der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin unter Zusatz von essigsaurem Natron in alkoholischer Lösung erwärmt, so fällt die neue Verbindung in sternförmig gruppirten, farblosen Nädelchen von Bergkrystallglanz aus. Am Licht färben sich dieselben bald scharlachroth.

0.1323 g der Substanz (Schmelzpunkt 139°) gaben 13.6 ccm Stickstoff bei 23° und 723 mm Druck.

Ber. für $C_9H_7Cl:N_2HC_6H_5$		Gefunden
N	10.95	11.08 pCt.

Oxydation von Chlorhydrindon. Um zu entscheiden, ob die Ringschliessung nach der *o*- oder *p*-Stellung zum Chloratom statt-

gefunden hat, wurde Chlorhydrindon oxydirt. Die Oxydation führte zur α-Chlorphtalsäure, die Ringschliessung hatte also in die Parastellung zum Chloratom stattgefunden.

4 g Chlorhydrindon wurden mit 17 ccm concentrirter Salpetersäure und 34 ccm Wasser eingedampft. Bald tritt lebhafte Entbindung brauner Dämpfe auf, ein braunes Oel schwimmt auf der Oberfläche. Mit zunehmender Concentration verschwindet das Oel und zurück bleibt ein gelber Syrup, aus dem durch Aufnehmen mit Chloroform Umkrystallisiren, Sublimiren etc. α-Chlorphtalsäure vom Schmelzpunkt 148° gewonnen wurde. Schmelzpunkt des Anhydrids 96 pCt.

I. 0.5111 g Säure brauchten zur Neutralisation 21.4 ccm Natronlauge (0.1187 Normal-Atomgewicht). Berechnet 21.6 ccm.

II. 0.2851 g Säure brauchten 14.2 ccm einer 0.0988 Normalsilberlösung.

III. 0.1983 g Substanz gaben 0.0476 Wasser und 0.3485 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_5O_4Cl$	Gefunden
C	47.91	47.93 pCt.
H	2.50	2.66 »
Cl	17.70	17.47 »

Chlorcalcium — giebt mit dem Natronsalz der α-Chlorphtalsäure in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen aber eine dicke, krystallinische Fällung, die auch beim Verdünnen schwer löslich ist.

Zinknitrat — giebt in der Kälte keinen Niederschlag; beim Kochen entsteht ein dicker, weisser Niederschlag, der der Flüssigkeit das Aussehen einer Gallerte ertheilt. Beim Erkalten löst sich dieselbe fast vollständig wieder auf.

Cadmiumchlorid — verhält sich ähnlich wie Zinknitrat, nur weniger ausgesprochen.

Salpetersaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd geben dicke weisse Niederschläge in der Hitze und Kälte.

Phenylhydrazinsalz der α-Chlorphtalsäure. Die Vermuthung, es könnte Chlor-Phenylglyoxylsäure der rohen Chlorphtalsäure beigemengt sein, veranlasste den Versuch jene mit Phenylhydrazin zu entfernen. Eine Probe der Säure (besser des Natronsalzes) wurde zu diesem Zwecke in wässeriger Lösung mit Fischer's Reagenz versetzt. Es fiel sogleich ein dichter, weisser Niederschlag, der beim Kochen in Lösung ging und daraus beim Erkalten wieder in Form federförmig gruppirter Nadeln sich absetzte. Die weitere Untersuchung ergab, dass auch die reine Chlorphtalsäure, ebenso Bromphtalsäure derartige Niederschläge erzeugen. Die Verbindung wird leicht durch verdünnte Schwefelsäure schon in der Kälte zersetzt, wobei Chlorphtalsäure regenerirt wird. Letztere lässt sich mit Aether extrahiren und ist, obgleich etwas gefärbt, so rein, dass

durch Sublimation sofort das Anhydrid vom richtigen Schmelzpunkt gewonnen werden kann.

Die neue Verbindung (Schmelzpunkt 148°) ist, wie aus diesem Verhalten hervorgeht und durch die Analyse bestätigt wird, ein schwerlösliches Salz der Chlorphtalsäure.

0.1321 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 16.0 ccm Stickstoff bei 20° und 712 mm Druck.

Ber. für $C_6H_3Cl.(COOH)_2(N_2H_3C_6H_5)_2$		Gefunden
N	13.46	13.02 pCt.

β-Methylmetachlorhydrindon, $Cl.C_6H_3\begin{cases}CH_2\\CO\end{cases}CH.CH_3$.

Für die Darstellung dieser Verbindung musste von der *m*-Chlor-α-methylhydrozimmtsäure ausgegangen werden. Da dieselbe ebenso wie die nicht reducirte Säure bislang noch nicht dargestellt wurde, so folgt im Nachstehenden deren Beschreibung.

m-Chlor-α-methylzimmtsäure. 25 g *m*-Chlorbenzaldehyd, 17.1 g propionsaures Natron und 46.4 g Propionsäureanhydrid wurden 2 Tage hindurch auf 150—170° erwärmt. Nach dem Abscheiden der Säure mit Wasser wurde der überschüssige Aldehyd abgetrieben, erstere in Sodalauge aufgenommen und daraus wieder gefällt. Die Säure ist in Benzol, Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, wenig in heissem Wasser, woraus sie beim Erkalten wieder ausfällt. Die schönsten Krystalle, dicke, farblose Prismen, erhält man aus Chloroform bei langsamer Verdunstung desselben.

0.2122 g der zerriebenen Krystalle (Schmelzpunkt 106°) gaben 0.4751 g Kohlensäure und 0.777 g Wasser; 0.2732 g brauchten 14.8 ccm Silberlösung.

Ber. für $C_6H_4Cl.CH=C(CH_3).COOH$		Gefunden
C	61.07	61.00 pCt.
H	4.57	4.07 »
Cl	18.13	18.04 »

Trägt man *m*-Chlor-α-methylzimmtsäure in concentrirte Schwefelsäure von 150—160°, so erhält man in ganz geringer Menge ein mit Wasserdampf flüchtiges gelbes Oel, dessen Dampf die Augen stark angreift und einen pfefferminzartigen Geruch besitzt. Nach längerem Aufbewahren über concentrirter Schwefelsäure erstarrt dasselbe krystallinisch. Wenn dasselbe, wie es den Anschein hat, ein Chlorindon ist, so steht es zu dem nachfolgend zu beschreibenden Chlorhydrindon in demselben Verhältniss wie das Zincke'sche Phenylendichloracetylenketon zu dem Phenylentetrachloräthylenketon [1]). Leider musste wegen der geringen Menge des entstandenen Productes dessen Untersuchung vorläufig aufgegeben werden.

[1]) Zincke, diese Berichte XX, 1269 und 2054.

Das Natronsalz der *m*-Chlor-*α*-methylzimmtsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt nach dem Verdampfen desselben in unreinen, flechtenartigen Krystallen, die bald verwittern.

Das Barytsalz ist in viel heissem Wasser löslich und fällt daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen. Dieselben sind wasserfrei.

0.1481 g des Salzes lieferten 0.0648 g Baryumsulfat; berechnet 0.0654 g Baryumsulfat.

Das Kupfersalz fällt als hellblaugrüner, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.

m-Chlor-*α*-methylhydrozimmtsäure. 10 g Chlorzimmtsäure wurden mit der berechneten Menge Natriumamalgam und Wasser bis zur schwachen Gasentwicklung geschüttelt. Die freie Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Sie hinterbleibt in Form eines gelblich gefärbten Oeles, das durch Destillation gereinigt werden kann. Die Säure geht zwischen 292—296° (unc.) über.

0.1721 g gaben 0.3804 g Kohlensäure und 0.0862 g Wasser.

0.2134 g gaben 0.1532 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{11}ClO_2$		Gefunden
C	60.45	60.27 pCt.
H	5.54	5.55 »
Cl	17.96	17.86 »

Das Natronsalz wurde durch genaue Neutralisation der Säure erhalten; es hinterbleibt als schwer krystallisirbare, gallertartige Masse. Durch Chlorbaryum wird dasselbe weiss gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erhitzen und fällt beim Erkalten krystallinisch aus. Durch Kupfervitriol erhält man einen grünblauen, amorphen Niederschlag.

Condensation der Säure zu *β*-Methyl-*m*-chlorhydrindon.

Je 1 g Chlormethylhydrozimmtsäure wurde in 15 g concentrirter Schwefelsäure von 150—170° eingetragen, und nach gehörigem Umschütteln die Masse schnell gekühlt. Man erhält eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz, die nach dem Verdünnen mit Wasser sogleich den charakteristischen an Chlorhydrindon erinnernden Geruch zu erkennen giebt. Mit Wasserdampf ging ein Oel in guter Ausbeute über, das sich als ziemlich reines Chlormethylhydrindon erwies. Aus 7 g Säure erhielt ich 4 g Chlormethylhydrindon. Bei der Destillation des Oeles ging das Meiste bei 265—268° über.

Chlormethylhydrindon ist ein farbloses; stark lichtbrechendes Oel von mentholartigem, scharfem Geruch. In Wasser ist es sehr schwer löslich; leicht dagegen in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1856 g Substanz gaben 0.4526 g Kohlensäure und 0.0886 g Wasser.

0.3201 g brauchten 17.75 ccm einer 0.0987 Normalsilberlösung.

	Ber. für $C_{10}H_9ClO$	Gefunden
C	66.47	66.50 pCt.
H	4.98	5.29 »
Cl	19.66	19.62 »

Young: Im Benzol substituirte Methylhydrindone.

Bei Gelegenheit der Darstellung von Paramethylhydrozimmtaldehyd hatte ich mir grössere Mengen von Paramethylhydrozimmtsäure beschaffen müssen, und so lag denn der Wunsch nahe, zu prüfen, ob diese Säure in das zugehörige Paramethylhydrindon würde übergeführt werden können.

Das Experiment vollzog sich in bejahendem Sinne. Also nicht nur die Halogene, sondern auch die Alkylgruppen, wie Methyl, vermögen durch ihren Eintritt in den Benzolkern die Hydrozimmtsäure zur Indenbildung zu befähigen, und zwar kommt dem Methyl diese Wirkungsweise sowohl in der Parastellung wie in der Metastellung zu[1]).

Paramethylhydrindon, $CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases} CH_2$.

Paramethylzimmtsäure. Ich ging von Paratoluylaldehyd aus, den ich durch die Perkin'sche Reaction in die entsprechende Zimmtsäure überführte.

4 Theile *p*-Toluylaldehyd, 3 Theile essigsaures Natron und 12 Theile Essigsäureanhydrid wurden in gewöhnlicher Weise erhitzt. Die Reaction geht sehr unvollständig vor sich und muss deshalb der zurückgewonnene Aldehyd von Neuem condensirt werden.

Die Säure war in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht, in Petroläther unlöslich und wurde beim Umkrystallisiren aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 195.5° erhalten.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C	74.07	74.07 pCt.
H	6.17	6.24 »

Paramethylhydrozimmtsäure. Diese Säure ist schon mehrfach in der Literatur erwähnt worden. v. Gerichten[2]) glaubt dieselbe durch Oxydation von *β*-Chlorcymol und Eliminirung des Chlors mittelst Natriumamalgam erhalten zu haben. Er beschreibt dieselbe als eine bei 103° schmelzende Säure. Richter und Schüchner[3])

---

[1]) Versuche mit *o*-Methylhydrozimmtsäure sind ebenfalls in Aussicht genommen.

[2]) v. Gerichten, diese Berichte XI, 1719.

[3]) Richter und Schüchner, diese Berichte XVII, 1931.

hielten eine durch Oxydation ihres vermeintlichen Paramethylhydrozimmtaldehyds beim Stehen an der Luft erhaltene Säure für Paramethylhydrozimmtsäure. Ganz kürzlich hat endlich Kröber[1]) diese Säure aus *p*-Methylzimmtsäure mittelst Natriumamalgam dargestellt und dafür einen Schmelzpunkt von 120° gefunden.

Ich stellte die Säure durch Reduction der *p*-Methylzimmtsäure mittelst Jodwasserstoff und Phosphor dar.

1 Theil *p*-Methylzimmtsäure und 1 Theil rother Phosphor wurden mit 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.7) zwei Stunden lang gekocht, dann mit Wasser verdünnt, die abgeschiedene Rohsäure mit Soda in Lösung gebracht und die Lösung filtrirt. Die durch Versetzen des Filtrates mit Salzsäure ausgefällte Säure war leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Petroläther. Aus Ligroïn wurde sie nach wiederholtem Umkrystallisiren in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C	73.17	72.97 pCt.
H	7.32	7.50 »

Condensation der Paramethylhydrozimmtsäure zu *p*-Methylhydrindon.

1 Theil Paramethylhydrozimmtsäure wurde in die 15-fache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die geeignetste Temperatur für die Condensation ist 165°. Die heisse Lösung wird sofort auf Eis gegossen und das Gemisch mit Wasserdampf destillirt. Das Condensationsproduct schied sich aus dem Destillat in voluminösen, weissen Flocken ab, die aus Ligroïn umkrystallisirt weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 63° geben.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O$	Gefunden
C	82.19	82.02 pCt.
H	6.85	7.02 »

Es liegen also die Zahlen für ein Methylhydrindon vor, womit auch die übrigen Eigenschaften als Geruch, Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, stimmen.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn; selbst in kaltem Wasser löst sie sich in nicht unbeträchtlicher Menge.

Metamethylhydrindon, $CH_3C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2$.

Ich unterliess nicht auch die Metamethylhydrozimmtsäure auf Indonbildung zu prüfen.

---

[1]) Kröber, diese Berichte XXIII, 1026.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

m-Methylzimmtsäure. Dieselbe wurde aus *m*-Toluylaldehyd mittelst der Perkin'schen Reaction dargestellt, also in analoger Weise wie ihr Isomeres. Nur geht hier die Reaction bei weitem besser als bei der Paraverbindung. Der Schmelzpunkt der gewonnenen Säure wurde nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn zu 111.5° gefunden; ihre Eigenschaften stimmen mit den von Bornemann [1]) angegebenen überein.

Metamethylhydrozimmtsäure. Wurde durch Reduction von *m*-Methylzimmtsäure mittelst Natriumamalgam dargestellt und resultirte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 42—43°. In der nämlichen Weise wurde die Säure auch schon von Müller dargestellt [2]). Dieser erhielt sie in weissen Flocken vom Schmelzpunkt 40°.

Condensation der *m*-Methylhydrozimmtsäure zu *m*-Methylhydrindon.

Dieselbe wurde in der analogen Weise vorgenommen, wie die der Paraverbindung. Die geeignetste Condensationstemperatur lag aber bei 145°, auch war die Ausbeute erheblich besser.

Aus Ligroïn krystallisirt das *m*-Methylhydrindon in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 59°. Die bekannten charakteristischen Eigenschaften der Hydrindone: Geruch, Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, fanden sich auch hier wieder.

Analytische Ergebnisse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O$
C	81.88	82.19 pCt.
H	6.87	6.85 »

Anton Munkert: Versuche α-substituirte *m*-Nitro- und Amidozimmtsäuren und Hydrozimmtsäuren in Indenderivate überzuführen.

Nachdem Zsigmondy [3]) sich vergeblich bemüht hatte, in der Metastelle substituirte Nitro- und Amidozimmtsäuren und Hydrozimmtsäuren in Indone überzuführen, wurde mir der Auftrag zu Theil, die entsprechenden Säuren mit einer Methylgruppe in der α-Stellung, auf Indonbildung zu prüfen.

Keine dieser Säuren ging die gewünschte Condensation ein, obwohl die Bedingungen mannigfach variirt wurden; ich muss mich daher darauf beschränken, die Säuren selbst, die bisher noch nicht dargestellt worden sind, zu beschreiben.

---

[1]) Bornemann, diese Berichte XVII, 1462.
[2]) Müller, diese Berichte XX, 1214.
[3]) Zsigmondy, Inauguraldissertation.

m-Nitro-α-methylzimmtsäure.

Wurde erhalten durch Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit propionsaurem Natron bei Gegenwart von Propionsäureanhydrid.

Analytische Ergebnisse:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	57.97	58.00	57.73	—	pCt.
H	4.35	4.44	4.63	—	»
N	6.76	—	—	6.81	»

Blendend weisses Pulver, bei 197.5° schmelzend. Schwer löslich in Ligroïn und Petroläther, leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

m-Amido-α-methylzimmtsäure.

Aus der Nitrosäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak erhalten.

Analytische Ergebnisse:

	Berechnet	Gefunden
N	7.91	8.20 pCt.

Hellgelbe, centimeterlange Nadeln; Schmelzpunkt 137°; in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Die Benzoylverbindung ist in heissem Benzol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 190—191°.

m-Amido-α-methylhydrozimmtsäure.

Aus der Amidosäure durch Reduction mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhalten[1]). Die freie Säure stellt ein rothbraunes Oel dar, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und sich zur Analyse nicht eignete. Dagegen gelang es, eine Benzoylverbindung darzustellen, die bei 147 — 148° schmolz und in warmem Benzol ziemlich leicht löslich war.

Analytische Ergebnisse:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{17}NO$
C	71.91	72.12 pCt.
H	6.32	6.01 »

Die in den vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Versuche, im Zusammenhalt mit den von Roser u. s. w.[2]) ausgeführten, unter-

---

[1]) Mit Natriumamalgam gelang die Hydrirung nicht vollständig.

[2]) Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 129—166.

ordnen sich sämmtlich der von uns Eingangs ausgesprochenen Gesetzmässigkeit mit Ausnahme der Benzylmalonsäure (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133). Wahrscheinlich wird hier unter den Bedingungen der Condensation die eine Carbäthoxylgruppe abgespalten und dadurch das begünstigende Moment der α-Seitenkette verloren.

Interessant ist das Verhalten der Phenylbernsteinsäure und der Diphenylbernsteinsäure. Erstere enthält nur eine β-Seitenkette und ist daher zur Indenbildung unfähig, letztere dagegen kann in doppelter Weise als eine α-substituirte Hydrozimmtsäure aufgefasst werden und liefert demgemäss auch ein Doppelindon, das Diphensuccindon:

$$C_6H_5.\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}.\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}.C_6H_5 = C_6H_4.\underset{\underset{CO}{|}}{CH}.\underset{\underset{CO}{|}}{CH}.C_6H_4 + 2H_2O.$$

Nachfolgend bringen wir eine Zusammenstellung der Säuren, welche Indone geben, und derer, welche nach den bisherigen Untersuchungen hierzu unfähig sind:

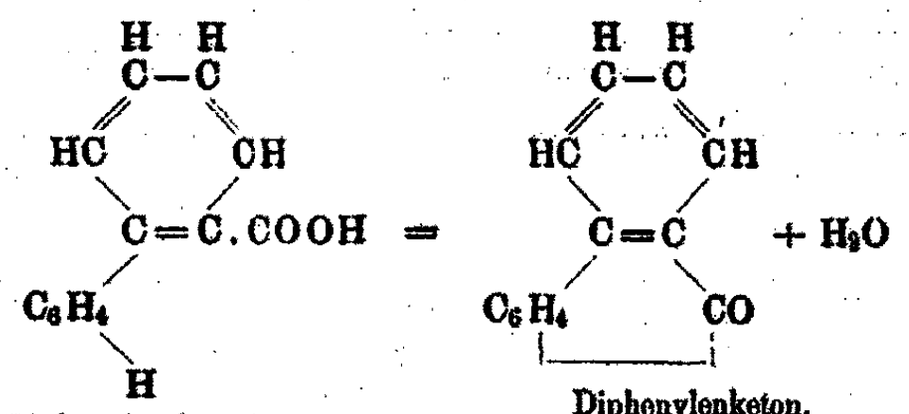
Säuren, welche Indone geben.

α-Methylhydrozimmtsäure (W. v. Miller und Rohde) Diphenylbernsteinsäure (Reimer, diese Berichte XIV, 802 und Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 152)	Lieferten Indenderivate als α-substituirte Hydrozimmtsäuren.
Metabromhydrozimmtsäure (Miersch) Parabromhydrozimmtsäure (Miersch) Metachlorhydrozimmtsäure (Zsigmondy) Metamethylhydrozimmtsäure (Young) Paramethylhydrozimmtsäure (Young)	Lieferten Indenderivate als reducirte Säuren, die einen Substituenten von bestimmtem Charakter im Benzolkern besitzen.
Monobromzimmtsäure vom Schmp. 120°[1]) (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133) Bibromzimmtsäure vom Schmp. 100° (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 140.) α-Methylzimmtsäure (?) (W. v. Miller und Rohde) m-Chlor-α-methylzimmtsäure (?) (Zsigmondy)	Beispiele für nicht reducirte Säuren mit α-Substituenten, welche zur Indenbildung befähigt sind.

Vielleicht gehören in die letzte Abtheilung auch die Diphensäure und die Diphenylorthocarbonsäure, welche Gräbe und Aubin (diese

[1]) Bezüglich dieser und der folgenden Säure vergl. unsere Bemerkung in der vorigen Mittheilung, diese Berichte XX, 1832.

Berichte XX, 845 und Ann. Chem. Pharm. 247, 275) zur Diphenylenketonorthocarbonsäure resp. zum Diphenylenketon condensirt haben:



Diphenylorthocarbonsäure — Diphenylenketon.

Folgende Säuren geben aus nun bekannten Gründen keine Indenderivate [1]):

Zimmtsäure (Fittig und Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 216, 179), *m*-Nitrozimmtsäure, *m*-Chlorzimmtsäure, *m*-Amidozimmtsäure, *m*-Cumarsäure (Zsigmondy, Inaug.-Diss.), Hydrozimmtsäure (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 134) und W. v. Miller und Rohde), Benzoylessigsäureester* (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133), Phenylbrenztraubensäureester* (Roser l. c.), Phenylbernsteinsäure* (Roser l. c.), Phenyloxalessigester* (Roser l. c.), Metaamidohydrozimmtsäure (Zsigmondy, Inauguraldissertation), Metahydrocumarsäure (Zsigmondy, l. c.), Paranitrohydrozimmtsäure (W. v. Miller und Rohde), Paraamidohydrozimmtsäure (Miersch), Metaamido-*α*-methylhydrozimmtsäure (Munkert), Monobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 130—131° (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133), Bibromzimmtsäure vom Schmpkt. 139°* (Roser, l. c.), Monochlorzimmtsäure vom Schmpkt. 140°* (Roser, l. c.).

Zweifelhaft ist noch das Verhalten der Phenylparaconsäure. Vergl. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133.

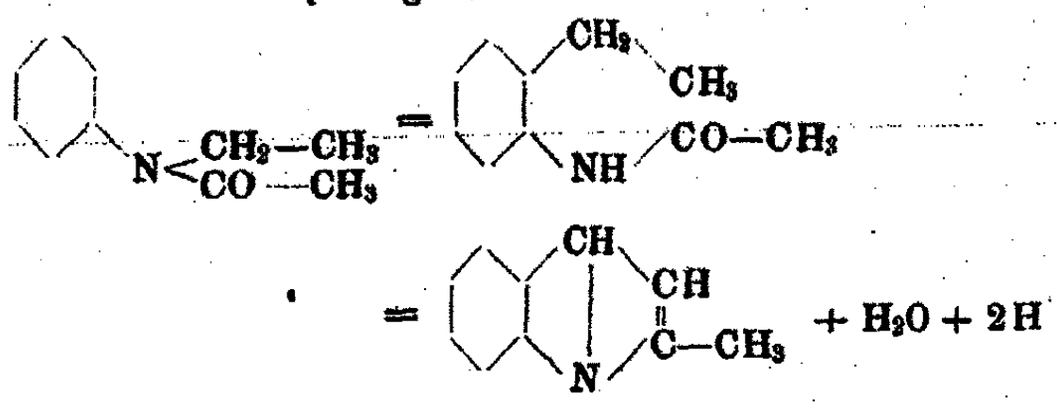
---

[1]) Die mit einem Sternchen versehenen Säuren wurden bisher nur mit Schwefelsäure bei gelinder Temperatur behandelt. Vergl. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133 und 134.

295. Amé Pictet und J. Fert: Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf Methylacetanilid.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Unlängst hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit R. Bunzl[1]) mitgetheilt, dass Aethylacetanilid durch Schmelzen mit Chlorzink zum grössten Theil in Chinaldin übergeführt wird; neben dieser Base wurde in kleiner Menge *p*-Amidoäthylbenzol isolirt. Der Verlauf der Reaction wurde in der Weise zu erklären versucht, dass zuerst eine Wanderung der Aethylgruppe in das Benzol stattfindet, wobei Ortho- und Paraacetamidoäthylbenzol entstehen; ersteres condensirt sich sofort unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff zu Chinaldin



während die Paraverbindung durch das gebildete Wasser verseift wird.

Im Anschluss an obige Mittheilung wollen wir jetzt kurz anführen, dass wir das Methylacetanilid derselben Reaction unterworfen haben. Sollte die Condensation in derselben Weise geschehen, so hatte man wohl die Entstehung von Methylketol zu erwarten.

Das Methylacetanilid wurde genau wie die Aethylverbindung behandelt, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Temperatur des Luftbades etwas höher gehalten wurde, da die Reaction erst bei 290° (anstatt 220°) eintrat. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die hellgelbe Schmelze in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei vollständige Lösung erfolgte. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Derselbe hinterliess beim Abdampfen ein Oel, welches sich durch fractionirte Destillation in drei Hauptfractionen trennen liess: 195—210°, 235—240° und über 350°.

Die letztere Fraction stellte nach dem Erkalten eine gummiartige braungelbe Substanz von schwachen basischen Eigenschaften dar, die aber keine gut krystallisirten und zur Reinigung geeigneten Salze lieferte. Diese Fraction, welche wahrscheinlich ein complicirtes Condensationsproduct enthielt, wurde daher nicht weiter untersucht.

Der bei 235—240° übergehende Theil liess sich schon durch seinen Geruch als Chinolin erkennen; um dasselbe zu reinigen,

[1]) Diese Berichte XXII, 1847.

haben wir es in das Pikrat verwandelt, dieses Salz bis zu constantem Schmelzpunkt aus Alkohol umkrystallisirt und durch Kali zersetzt. Wir erhielten so ein farbloses, constant bei 237° siedendes Oel, welches bei der Analyse folgende, auf die Formel des Chinolins stimmende Zahlen lieferte:

	Gefunden	Ber. für C_9H_7N
C	83.65	83.72 pCt.
H	5.66	5.43 »
N	11.19	10.85 »

Zur weiteren Identificirung wurden einige Salze dargestellt und mit den entsprechenden Salzen aus reinem Chinolin verglichen. Es ergab sich vollkommene Uebereinstimmung der Eigenschaften; an demselben Thermometer zusammen erhitzt, zeigten sie in allen Fällen genau denselben Schmelzpunkt (Platinsalz bei 220°, Quecksilbersalz bei 150°, Bichromat bei 167°, Jodmethylat bei 72—73°).

Aus diesen Daten folgt, dass die Einwirkung von Chlorzink auf Methylacetanilid nicht Methylketol, sondern Chinolin liefert. Ist die Entstehung dieser Base auf dieselbe Weise zu erklären wie die Bildung von Chinaldin aus Aethylacetanilid, so musste sich in dem Condensationsproduct auch *p*-Toluidin vorfinden. Dies ist in der That der Fall.

Die bei der fractionirten Destillation der Rohbasen erhaltene, bei 195—210° übergehende Fraction wurde einige Stunden mit Eisessig gekocht, die gebildeten Acetylverbindungen von der überschüssigen Säure durch Destillation befreit, und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wir bekamen so schöne lange Nadeln, welche sofort den Schmelzpunkt 147° des Acet-*p*-toluids zeigten. Durch Verseifung dieses Körpers erhielten wir eine krystallisirte Base, welche sich durch ihren Schmelzpunkt (45°) und ihre sonstigen Eigenschaften als *p*-Toluidin erwies.

Die Entstehung von *p*-Toluidin zeigt, dass die Reaction zwischen Methylacetanilid und Chlorzink in derselben Weise verläuft wie bei der Aethylverbindung. Bei der hohen Temperatur der Schmelze erfolgt zuerst eine Wanderung der Methylgruppe in das Benzol, wodurch Para- und Ortho-acettoluid gebildet werden. Ersteres wird einfach verseift, während letzteres die Elemente eines Moleküls Wasser und zwei Wasserstoffatome verliert. Als Product dieser inneren Condensation entsteht Chinolin. Ob Methylketol dabei als intermediäres Product anzunehmen ist, konnte leider nicht bewiesen werden, erscheint uns aber wahrscheinlich, da E. Fischer und Steche[1]) beobachtet haben, dass Methylketol durch Chlorzink bei hoher Temperatur in Chinolin verwandelt wird.

Genf, Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte XX, 819.

296. C. A. Bischoff: Ueber die Einwirkung von Chlormethyl auf Naphtalin und die Constitution des aus Carminsäure gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{12}$.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Bekanntlich reagiren die Nitrobenzylchloride mit alkoholischem Kali ganz anders als das Benzylchlorid selbst. Es schien mir daher von Interesse zu sein, zu erfahren, ob die folgende Verbindung

$$C_{10}H_7CH_2Cl$$

sich dem Benzylchlorid oder seinen Nitrosubstitutionsproducten analog verhalten würde.

Um das Ausgangsmaterial zu gewinnen, suchte ich nach einer einfachen Methode zur Darstellung von Methylnaphtalin. Obwohl schon im Jahre 1884 O. Brunel [1]) angegeben hat, dass die Methylirung des Naphtalins mittelst Aluminiumchlorid nicht gelingt, ist in der neuesten Auflage des Richter'schen Lehrbuches [2]) zu finden, dass die homologen Naphtaline leicht aus Naphtalin und Alkylbromiden [3]) mittelst Aluminiumchlorid entstehen. Ich glaubte deswegen die Versuche Brunel's wiederholen zu müssen und will hier gleich vorausschicken, dass bei der genannten Reaction Methylnaphtalin nicht entsteht.

Vorversuche, welche Herr M. Otto in meinem Laboratorium ausgeführt hat, ergaben als Hauptproduct einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 179—181° C. Zu dessen Isolirung wurde folgendermaassen verfahren:

130 g Naphtalin wurden mit 26 g Aluminiumchlorid bis zum Schmelzen des Naphtalins erwärmt und während 2 Stunden trockenes Chlormethyl durch die geschmolzene Masse geleitet, sodann wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und der Rückstand nach dem Filtriren und Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen. In den niedrigersiedenden Antheilen liess sich Naphtalin nachweisen; von 225—260° gingen Substanzen über, welche theilweise erstarrten und Schmelzpunkte zeigten, die zwischen 54—70° lagen. Von 260—325° gingen Oele über, welche nur wenig feste Bestandtheile in der Kälte abschieden und wegen ihrer geringen Menge noch nicht näher untersucht worden sind.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1179.

[2]) S. 898.

[3]) Vergl.: Léon Roux, Bull. soc. chim. 41, 379, und C. Marchetti, Gazz. chim. 1881, 265.

Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt und dabei in zwei Haupttheile zerlegt: 1) bis 360°, 2) oberhalb 360°.

Die erstere Fraction war fest, aber mit Oel gemischt; sie löste sich in heissem Alkohol mit gelbbrauner Farbe. Beim Erkalten krystallisirten Substanzen aus, welche zwischen 158 und 167° schmolzen. Diese Krystalle wurden mit denen aus der zweiten Fraction vereinigt, nachdem ihr Schmelzpunkt bei der Reinigung auf 179—181° gestiegen war.

Durch häufiges Umkrystalliren aus Alkohol wurden die Anfangs grünlichen silberglänzenden Krystalle immer heller, so dass das reine Product als farblos bezeichnet werden kann. Die Substanz krystallisirt in Blättchen, welche den angegebenen Schmelzpunkt besitzen und leicht löslich sind in heissem Aether, Aceton, Ligroin, Alkohol und Eisessig, ferner in kaltem und heissem Chloroform und Benzol. Ziemlich schwer löslich sind die Krystalle in kaltem Ligroin, Alkohol und Eisessig.

Die Analyse ergab in Präparaten verschiedener Darstellung:

C	94.56	93.66	93.22 pCt.
H	4.88	5.22	5.50 »
	99.44	98.88	98.72 pCt.

Da die Substanz schwer entfernbare Asche enthielt, so ist das Manco gegenüber der Zahl 100 wohl nicht auf Rechnung von Chlor oder Sauerstoff zu schieben.

Die Formel, welche aus den Analysenresultaten sich berechnet,

ist $C_{16}H_{10}$; diese verlangt C: 95.05; H: 4.95,
oder $C_{16}H_{12}$; » » C: 94.12; H: 5.89.

Im ersteren Falle hätte das Naphtalin durch die Methylirung einen Zuwachs von C_6H_2, im letzteren von C_6H_4 erhalten.

Das Pyren, $C_{16}H_{10}$, ist mit dem neuen Kohlenwasserstoff nicht identisch, da dasselbe bei 149° schmilzt und sich auch in seinem Pikrat unterscheidet. Der neue Kohlenwasserstoff giebt in heissem Alkohol gelöst mit alkoholischer Pikrinsäurelösung vermischt, nach kurzem Stehen lange, biegsame, orangegelbe Nadeln, welche bei 162° erweichen und bei 181° schmelzen.

Ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ ist von Liebermann und Dorp[1]) aus Raficoccin und einem bei der Darstellung dieses Körpers als Nebenproduct erhaltenen Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ durch Destillation mit Zinkstaub erhalten worden. Ferner erhielt H. Färth[2]) denselben Kohlenwasserstoff aus Carmin.

---

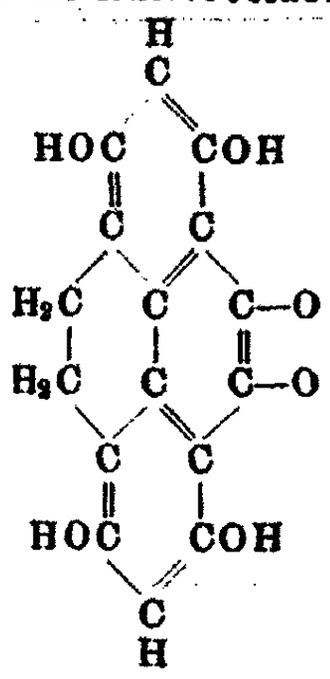
[1]) Ann. Chem. Pharm. 163, 122.
[2]) Diese Berichte XVI, 2171.

Die Analysenresultate der genannten Forscher sind die folgenden:

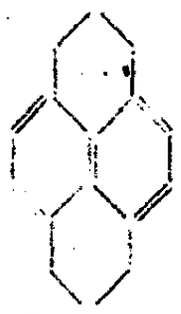
C	94.18	94.48		94.11 pCt.
H	6.34	6.38	soll:	5.89 »
	100.52	100.86		100.00 pCt.

Dieser Kohlenwasserstoff stimmt in der Beschreibung mit dem von mir erhaltenen sehr weit überein. Der Schmelzpunkt wurde allerdings zwischen 183 und 188° gefunden. Hr. Otto fand ebenfalls Schmelzpunkte zwischen 183.5—185°, aber am Normalthermometer schmolzen diese Proben bei 179—181°. Gegen Chromsäure und Pikrinsäure verhielt sich der Körper fast genau so, wie dies Liebermann und Dorp angeben.

Danach ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Körper identisch sind. Die von den genannten Forschern vorläufig aufgestellte Constitutionsformel des Ruficoccins:



gewinnt dadurch eine wesentliche Stütze und es erscheint als ziemlich sicher, dass der Kohlenwasserstoff ein Naphtalinderivat von folgendem Kohlenstoffskelett sein wird:



welches aus einem primär gebildeten Tetramethylnaphtalin

durch Einwirkung von zwei Molekeln Chlormethyl entsteht oder aus sechs Resten CH_2, welche die Salzsäure abspaltende Wirkung des Aluminiumchlorids aus Chlormethyl entstehen läßt. Unerklärt bleibt vorläufig noch das Schicksal der acht Wasserstoffatome, welche die Bildung

$$C_{10}H_8 + 6CH_3Cl = 6HCl + C_{16}H_{12} + 8H$$

des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{12}$ aus $C_{10}H_{18}$ frei macht.

Sobald mir grössere Mengen des aus dem Kohlenwasserstoff erhaltenen Chinons zur Verfügung stehen, will ich dasselbe in Sulfosäuren überführen und die letzteren der Kalischmelze unterwerfen.

---

297. C. A. Bischoff: Ueber einige Azofarbstoffe aus α-Naphtylamin, Dimethylanilin und α-Oxynaphtoësäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Im vorigen Jahre [1]) beschrieb ich einen gelben Farbstoff, welcher aus Diphenylpiperazin und Sulfanilsäure erhalten worden war, und den ich der Kürze wegen als Piazingelb bezeichnen will. Zur Charakterisirung der Nuance schien es mir nothwendig, auch einige Naphtalinazofarbstoffe darzustellen, welche meines Wissens bis jetzt nicht beschrieben sind, nämlich:

Dimethylamidobenzol-α-azonaphtalin,
$(CH_3)_2N.C_6H_4.N_2.C_{10}H_7$,

bezw. dessen Sulfosäuren und

α-Naphtylazo-α-oxynaphtoësäure, $C_{10}H_7.N_2C_{10}H_5<^{OH}_{COOH}$.

Die Darstellung der ersteren Verbindungen hat Hr. Jacobsohn in meinem Laboratorium ausgeführt und dabei folgende Erfahrungen gemacht:

Das salzsaure, schwefelsaure oder salpetersaure α-Naphtylamin wurde in der üblichen Weise mit Kaliumnitrit diazotirt und die in der Kälte filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylanilin combinirt.

Der entstandene Farbstoff wurde durch abwechselndes Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure und Ammoniak gereinigt. Der Farb-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1780.

stoff zersetzte sich schon gegen 100°. Er ist in kaltem Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform und Aceton leicht löslich.

Aus letzterer Lösung wurden prismatische Krystalle erhalten, welche im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchfallenden rubinroth erschienen.

Zerrieben stellt der Farbstoff ein rothbraunes Pulver dar. Die verdünnte wässerige Lösung, in der Wärme hergestellt, wurde durch Salzsäure weinroth, durch Essigsäure gelb, durch Natronlauge citronengelb gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löste sich der Farbstoff mit violetter Farbe. Auf Zusatz von Wasser entstand ein rothbrauner Niederschlag.

Die Analysen ergaben im vacuumtrockenen Präparat:

	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C_{18}	216	78.55	78.89	78.84	78.94	—	—	pCt.
H_{17}	17	6.18	6.10	6.02	6.61	—	—	»
N_3	42	15.27	—	—	—	15.15	15.54	»
	275	100.00						

Darnach kommt dem Körper in der That die Formel:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$$ zu.

Zur Feststellung der Ausbeute wurden verschiedene Versuche unternommen, deren Resultate aus folgender Tabelle ersichtlich sind; dieselben bezieben sich auf je 10 g Dimethylanilin, welche theoretisch 19.2 g Farbstoff hätten liefern müssen:

Säure	Wasser u. Alkohol		Zeit	Art der Einwirkung [1])	Ausbeute in g	Ausbeute in pCt.
1. HCl	100	50	24 Std.	Base in Diazo	11.8	62
2. »	100	100	24 »	» » »	13	68
3. »	100	100	24 »	Diazo in Base	8.8	46
4. »	100	100	½ »	Base in Diazo	13	68
5. HNO_3	100	100	24 »	» » »	10.4	55
5. H_2SO_4	100	100	½ »	» » »	15	78

Zur Sulfurirung wurden 10—12 g Schwefelsäure von 20.5 pCt. Anhydridgehalt auf 100° erwärmt und dann allmählich 3 g des Farbstoffes eingetragen. Zuletzt wurde noch 10 Minuten auf 110—112° erhitzt (I). Andere Proben wurden bei 116—120° (II) und bei 125° sulfurirt und dabei diese Temperatur eine Stunde lang beibehalten (III).

[1]) Es wurde entweder das Dimethylanilin (Base) zur Diazolösung oder die Diazolösung in die Base einfliessen gelassen.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Calciumcarbonat versetzt, vom Gyps abfiltrirt und das Kalksalz mit Sodalösung in das Natronsalz verwandelt.

Die Natronsalze der Sulfosäuren sind in Wasser leicht löslich und besitzen für Seide und Wolle ein sehr starkes Färbevermögen. Je nach dem Grad der Sulfurirung sind die Töne: I. gelb (orangestichig); II. orange; III. reines Braun (vergl. die Zusammenstellung am Schluss).

Die Darstellung des zweiten Farbstoffes, welcher sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7N_2Cl + NaCOO.C_{10}H_6OH = NaCl + C_{10}H_7N_2C_{10}H_5{<}^{OH}_{COOH}$$

bilden sollte, konnte analog der Einwirkung von Salicylsäure auf Diazonaphtalinsalz (**Frankland** [1]) oder der von α-Oxynaphtoësäure auf Diazobenzolchlorid verlaufen. Letztere Reaction ist von **R. Nietzki** und **A. L. Guiterman** [2]) beschrieben, doch war es den genannten Herren nicht gelungen, eine Substanz zu erhalten, die bei der Analyse die erwarteten Zahlen lieferte. Nach den Analysenresultaten vermuthen sie, dass eine theilweise Anhydrisirung eingetreten sei.

Hr. **N. Bronstein**, welchen ich mit der Durchführung der Versuche betraute, machte in Bezug auf letzteren Punkt ähnliche Erfahrungen, bei sorgfältig geleiteten Verbrennungen aber erhielt mein Assistent Hr. **Trapesonzjanz** Werthe, die sehr gut mit der erwarteten Formel übereinstimmten.

	Berechnet für			
	$C_{10}H_7N$ ‖ $HOC_{10}H_5N$ | $COOH$	N ‖ $NC_{10}H_5{<}^{CO.O}_{O.CO}{>}C_{10}H_5N$ ‖ $C_{10}H_7C_{10}H_7N$	$NC_{10}H_7$ ‖ $NC_{10}H_5CO.O.C_{10}H_5N$ | OH ‖ $C_{10}H_7N$ | $COOH$	
C	73.7	77.8	75.7	pCt.
H	4.1	3.7	3.9	»
N	8.2	8.6	8.4	»

	Gefunden									
	Bronstein							Trapesonzjanz		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
C	76.6	76.9	77.1	76.2	75.9	—	—	73.2	73.7	pCt.
H	4.6	4.6	4.5	4.4	3.9	—	—	4.4	4.3	»
N	—	—	—	—	—	8.6	8.4	—	—	

Die letzten vier Analysen stimmen genügend überein mit den für die erste Formel berechneten Werthen.

---

[1]) Inauguraldissertation. Würzburg 1878.

[2]) Diese Berichte XX, 1275.

Nach vielfach abgeänderten Versuchsbedingungen wird der Farbstoff am besten erhalten, wenn man die kalte Lösung des Diazonaphtalinchlorids in dünnem Strahle in eine kalt gehaltene Lösung der Oxynaphtoësäure in kohlensaurem Natron einfliessen lässt. Das als rothbraune Masse abgeschiedene Natronsalz wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und aus heissem Eisessig krystallisirt. Die Ausbeute ist vorzüglich. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wurde die Säure in goldglänzenden Blättchen erhalten, welche bei 198° unter Zersetzung schmolzen.

Die Säure ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem, schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform, löslich in Ligroïn und heissem Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Aceton. Verdünnte Säuren zersetzen den Körper auch beim starken Kochen nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe. Aus dieser Lösung fällt Wasser grüne Flocken.

Natronlauge und Kalilauge geben zwei Reihen von Salzen: die neutralen sind tiefroth gefärbt und leicht löslich in Wasser; die sauren gelb, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Oxydationsmittel greifen den Körper nur schwer an.

Das saure Natronsalz färbte ungebeizte Baumwolle nicht, dagegen Wolle im schwach alkalischen Bade. Nach dem Ausfärben wurde in der Wärme mit verdünnter Essigsäure behandelt. Die Färbungen auf Seide sind nicht besonders waschecht. Die Töne auf Wolle sind feurig-orangegelb.

In der folgenden Zusammenstellung habe ich einige der neueren gelben Farbstoffe so angeordnet, dass ich mit den grünstichigen Tönen beginne und über orange bis braun komme. Gegen Licht sind Carbazol-, Piazin- und Primulingelb am unbeständigsten.

Reihenfolge von grünstichig bis orange (braun).

Chinolingelb, Auramin, Carbazolgelb, Primulin, Piazingelb, Tartrazin; Brillantgelb, Helianthin, Metanilgelb; Bronstein's Orange, Jacobsohn's Orange I, Braun II und III. Beim Befeuchten mit concentrirter Salzsäure wurde Auramin hellviolett; Chinolingelb schwach braungelb; Carbazolgelb anfangs grün, dann schwarzviolett, Primulin orange; Piazingelb: carminroth; Tartrazin kaum verändert; Brillantgelb: tief violett; Helianthin: violettblau; Metanilgelb: tief blauviolett; Bronstein's Orange: anfangs grünlich, dann schwach bräunlich; Jacobsohn's Orange I: carminroth, Braun II und III; violett. — Sämmtliche Versuche beziehen sich auf Wolle. Die Vergleichung der übrigen Azofarbstoffe des Diphenylpiperazins mit den analogen des Benzidins und der Diamidostilbene ist im Gange.

298. C. A. Bischoff: Ueber die Sulfurirung von Anilin und Naphtylamin mit primärem Kaliumsulfat.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Ungünstige Erfahrungen, welche ich bei der Sulfurirung des Orthodiamidostilbens gemacht habe, veranlassten mich nach einem Mittel zu suchen, durch welches die Entstehung von Sulfonsäuren erleichtert würde. Am geeignetsten erschien eine Substanz, welche im Stande war, Schwefelsäure im nascenten Zustande zu liefern. Von Baumann [1]) wurde mittelst sauren schwefelsauren Kaliums in den Phenolen und Oxybenzoësäuren der Hydroxylwasserstoff durch den Rest der Sulfogruppe ersetzt und A. Baeyer stellte in analoger Weise die Indoxylschwefelsäure und Indigweissschwefelsäure dar [2]).

Dass die Anwesenheit von neutralem Kaliumsulfat die Sulfurirung erleichtert, haben G. T. Hartshorn und C. Loring Jackson gezeigt, indem sie Benzoltrisulfosäure und Anilintrisulfosäure [3]) darstellten. Mir kam es nun darauf an zu erfahren, ob mittelst saurem Kaliumsulfat aus primären Basen Monosulfosäuren zu erhalten sind und wie sich dieser Process bezüglich der Ausbeute und der Stellungsisomerie von den sonst üblichen unterscheidet.

Hr. A. Sienicki übernahm die Sulfurirung des Anilins, Hr. H. Brodsky die des α- und β-Naphtylamins.

Für die Einwirkung auf Anilin nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + 2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2O + NH_2C_6H_4SO_3H$$

sind als Temperaturgrenzen 200—240° ausprobirt worden.

Höher zu erhitzen ist nicht angänglich, da die erwartete Sulfanilsäure sich bei Gegenwart von Kaliumbisulfat schon bei 250—260° merklich unter Kohleabscheidung und Farbstoffbildung zersetzt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Anilin mit Kaliumbisulfat innig gemischt im Oelbade erhitzt wurde. Die Schmelze wurde nach dem Abtreiben des Anilins mit Wasser in Lösung gebracht, von den kohligen Substanzen und Farbstoffen abfiltrirt und das Filtrat der fractionirten Krystallisation unterworfen (bei 15° löst sich 1 Theil Sulfanilsäure in 112, 1 Theil Kaliumsulfat in 10 Theilen Wasser). Obwohl hierdurch die Ausbeute nicht ganz genau quantitativ bestimmbar ist, so lässt die folgende Tabelle doch den Einfluss der Temperatur und der Mengenverhältnisse deutlich erkennen:

---

[1]) Diese Berichte IX, 1389, 1715; XI, 1907.
[2]) Diese Berichte XII, 1600; XIII, 411; XIV, 1715.
[3]) Diese Berichte XXI, 2082.

Temperatur a) Schmelze	Temperatur b) Bad (maximal)	Verwendet Anilin	Verwendet $KHSO_4$	Dauer in Stunden	Erhalten g	Sulfanilsäure pCt. der theoretischen Menge
240°	260°	15 g	48 g	10	3.0	10.7
225°	245°	5 g	18 g	5	0.75	8.0
220°	240°	15 g	45 g	10	4.8	17.2
200°	220°	20 g	60 g	16	3.8	19.0

Ganz anders gestalten sich die Ausbeuten nach dem bei den Naphtylaminen beschriebenen Verfahren.

Dass im obigen Fall in der That die Paraamidobenzolsulfosäure entstanden war, wurde aus den Eigenschaften der Substanz, ihrer Fähigkeit unter den bekannten Bedingungen Helianthin zu bilden und durch die Analyse ihres Kaliumsalzes nachgewiesen.

1.5255 g lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0.1745 g Wasser.

0.1801 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.0730 g Kaliumsulfat.

Berechnet für $NH_2 . C_6H_4SO_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H_2O	11.34	11.44 pCt.

Berechnet für $NH_2C_6H_4SO_3K$		Gefunden
K	18.52	18.21 pCt.

Die Versuche des Hrn. Brodsky ergeben zunächst für α-Naphtylamin bei Verwendung von 5 g Base und 15 g Kaliumbisulfat folgende Zahlen:

Temperatur	Stunden	erhaltene Sulfosäure in g	erhaltene Sulfosäure in pCt. der verwendeten Base
210°	4	0.3	6
230°	4	0.9	18
250°	4	0.25	5
230°	$1\frac{1}{2}$	0.36	7
230°	3	0.73	14
230°	$4\frac{1}{2}$	0.62	12

Zur Isolirung der Sulfonsäure wurde das überschüssige Naphtylamin mit Wasserdampf abgetrieben, dann die Masse mit Aether aus-

gezogen, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Tropäolinreaction angesäuert und nach 12 Stunden die Sulfosäure abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Zur Ermittelung der Zusammensetzung der Säure wurde dieselbe mit Natronlauge und Essigsäure titrirt. Aus den so erhaltenen Zahlen ergab sich mit Sicherheit, dass nur Monosulfosäure erhalten war.

Die analoge Sulfurirung des β-Naphtylamins lieferte ebenfalls Monosulfosäure und zwar aus

7 g Base 5.5 g Sulfosäure also 86 pCt. von der genommenen Base oder 60 pCt. der theoretischen Menge.

Titration:

Disulfosäure verlangt NaOH	Monosulfosäure	Gefunden			
		α-Naphtylamin		β-Naphtylamin	
26.4	17.9	17.4	17.6	17.0	17.0 pCt.

Die geringe Ausbeute an α-Naphtylaminsulfosäure (18 pCt.) gegen die der β-Verbindung (86 pCt.) veranlasste uns das Verfahren dahin abzuändern, dass wir analog dem sogenannten Backprocess α-Naphtylamin (1 Theil) mit Kaliumbisulfat (3 Theile) fein pulverten, in dünne Kuchen formten, diese bei 60—80° erweichen liessen und sodann mit heissen Platten pressten. Die Kuchen wurden dann 3 Stunden lang auf 200° erhitzt und lieferten 50 pCt. Monosulfosäure von der angewandten Menge Base.

Die Identificirung der erhaltenen Säuren mit den auf anderen Wegen dargestellten hat die Direction der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co in Elberfeld in dankenswerther Weise ausführen lassen. Die Herren F. Bayer und Dr. C. Duisberg, welchen ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sagen möchte, theilen darüber Folgendes mit:

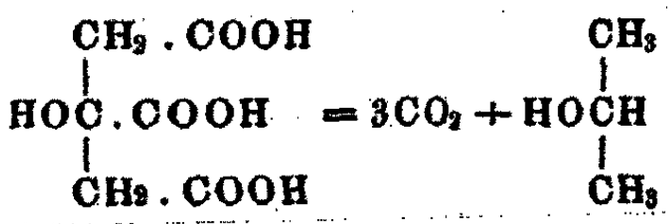
»Das Product des α-Naphtylamins ist gewöhnliche α-Naphtionsäure, das des β-Naphtylamins Betanaphtionsäure β_1—β_3 mit wenig Spuren von β-Naphtylamin-δ-sulfosäure. Es sind also dieselben Resultate erzielt worden, als wenn man statt freies Naphtylamin und saures schwefelsaures Kali zu nehmen, saures schwefelsaures Naphtylamin dem bekannten Backprocess unterwirft, wobei nach Neville und Winther beim α-Naphtylamin α-Naphtionsäure, nach Dr. Liepmann beim β-Naphtylamin β-Naphtylamin β- und wenig δ-sulfosäure entsteht. Wir haben den Beweis der Identität beider Säuren, die sich als einheitliche Producte herausstellten, durch ihre Salze und zumal durch die Farbstoffe erbracht«.

299. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber die Producte der Destillation von citronensauren Salzen.

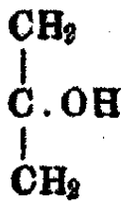
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die trockene Destillation von Citronensäure mit überschüssigem Kalk ist zuerst vor 7 Jahren von J. Freydl[1]) ausgeführt worden. Freydl hat damals lediglich den wässrigen Theil des Destillates untersucht und darin nur Aceton aufgefunden statt des von ihm nach der Gleichung

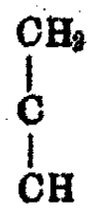


erwarteten Isopropylalkohols. Uns interessirte es in erster Linie, zu erfahren, in welcher Weise sich der Rest



sättigen, bezw. polymerisiren würde. Durch eine Atomverschiebung konnte daraus Propylaldehyd

entstehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Dann aber war die weitere Frage, was aus dem um die Elemente eines Molekül Wasser ärmeren Radical



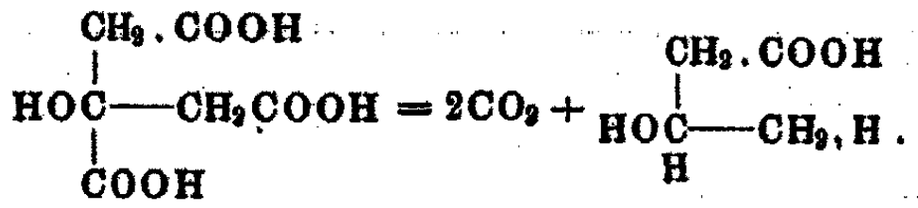
würde. Dasselbe konnte event. die Bildung von Benzol oder anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen veranlassen.

Dies war jedoch nicht der Fall. Endlich hatte man noch zu bedenken, dass durch nascenten Wasserstoff dieser Rest zu Allyl, $CH_2 : CH . CH_2$, bezw. Propyl, $CH_3 . CH_2 . CH_3$, ergänzt würde. Dies scheint in der That aus der Untersuchung hervorzugehen. Nach den

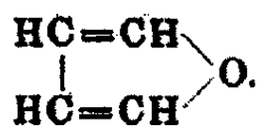
---

[1]) Monatsh. der Chem. IV, 149.

neueren Anschauungen war schliesslich auch die Bildung fünfgliedriger geschlossener Ketten zu erwarten. Als ein Glied dieser Kette konnte Sauerstoff fungiren, wenn man sich die Spaltung der Citronensäure folgendermaassen denkt:



Letztere Formel aber machte die Bildung von Furfuranderivaten wahrscheinlich, da durch Wegnahme von zwei Molekülen Wasser Furfuran selbst übrig bleibt.



Furfuran selbst haben wir zwar nicht isolirt, wohl aber Producte, welche allen Reactionen nach Furfuranderivate sind, in denen Wasserstoff durch die oben erwähnten Propyl- und Allylgruppen ersetzt ist.

Wir hatten zunächst Hrn. B. Raabe beauftragt, die Destillation des citronensauren Natrons mit Aetzkalk (im Verhältniss von 1 : 2) auszuführen.

Da die Ausbeute beim Destilliren aus eisernen Röhren auch bei Benutzung eines Verbrennungsofens eine sehr geringe war, wurde späterhin die Masse mit Eisenfeile gemischt und aus kupfernen Kesseln destillirt.

Hr. Belakowsky, welcher nach dem Weggange des Hrn. Raabe die Arbeit fortsetzte, hat sich mit sehr gutem Erfolge einer Retorte aus nicht zu dickem Kupferblech bedient, die durch einen Bündelbrenner erhitzt wurde. Die Destillate wurden durch einen Wasserkühler und mehrere luftdicht angeschlossene Flaschen, die in Eiswasser standen, condensirt. Bei der Rectification der geschiedenen und mit Chlorcalcium getrockneten öligen Schicht hat Hr. Raabe nach viermaliger Fractionirung in den Grenzen von 58—260° farblose Oele erhalten, von denen bei wiederholten Destillationen in engeren Grenzen folgende Fractionen mit nahezu constantem Siedepunkt aufgefangen und der Analyse unterworfen wurden.

I. Siedepunkt 58—60°.

	Gefunden		Ber. für C_3H_6O
C	61.8	62.3	62.1 pCt.
H	10.2	10.3	10.3 »

II. Siedepunkt 90°.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_{10}O$
C	71.6	71.5	73.4 pCt.
H	10.4	10.4	10.2 »

Diese Fraction glaubten wir vor der Publication der Herren E. Fischer und W. J. Laycock[1]) für Metaceton halten zu sollen.

III. Siedepunkt 120°.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{16}O$
C	78.7	78.6	78.9 pCt.
H	10.15	10.0	10.5 »

IV. Siedepunkt 207—212°. Daraus V. Siedepunkt 210°.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{10}O$		
C	79.5	79.7	77.5	77.1	76.3 pCt.
H	8.7	8.5	—[2])	9.0	9.1 »

Nachdem so constatirt worden war, dass in keiner der Fractionen Kohlenwasserstoffe vorlagen, übernahm Hr. Belakowsky die Aufklärung der Natur der Hauptbestandtheile auf chemischem Wege und verarbeitete im Ganzen 6.5 kg citronensaures Natrium, aus welchen 1325 g Destillat erhalten wurden, von denen 720 g der wässrigen und 600 g der öligen Schicht angehörten. Nur die letztere wurde vorläufig verarbeitet.

Nach wiederholter Rectification waren die Antheile zwischen 45° und 80° farblos, von 80—115° schwach gelb gefärbt. Dieselben wurden mit Natronlauge gewaschen und mit Potasche getrocknet. Sie reducirten Silberlösung unter Spiegelbildung und reagirten mit Phenylhydrazin. Nachdem die bei 90° übergegangenen Antheile, in Grenzen von 10° aufgefangen, mit Phenylhydrazin sich umgesetzt hatten, wurden die Reactionsgemische nach 24stündigem Stehen zuerst auf dem Wasserbade, dann im Oelbad bei 180° getrocknet und, nachdem Fehling'sche Lösung die Abwesenheit überschüssigen Phenylhydrazins ergeben hatte, im Vacuum destillirt. Hierbei ging stets ein hellgelb gefärbtes Oel bei 152° über.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{12}N_2$		Gefunden					
C	73.0	73.1	73.2	72.4	—	—	— pCt.
H	8.1	8.2	8.0	8.0	—	—	— »
N	18.9	—	—	—	18.0	18.0	18.3 »

[1]) Diese Berichte XXII, 101.

[2]) Wasserstoffbestimmung verunglückte.

Darnach lag das Propylaldehydphenylhydrazon,

$$CH_3 . CH_2 . HC = N_2H . C_6H_5,$$

vor, welches nach E. Fischer und H. J. Laycock bei 50 mm zwischen 173—175° sieden soll.

Das Oel gab mit einigen Tropfen Zinkchloridlösung bei 175° den charakteristischen Skatolgeruch. Ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspahn wurde durch die Dämpfe des mit Chlorzink behandelten Productes roth gefärbt.

Darnach kann der Propylaldehyd als nachgewiesen gelten (vergl. Raabe's Analyse der I. Fraction).

Die höher siedenden Antheile zeigten mit Silberlösung ebenfalls Reductionserscheinungen; da dieselben gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig zu sein scheinen, so können dieselben nicht als Aldehyde angesehen werden. Die analysirten Fractionen zeigen die charakteristischen Reactionen der homologen Furfurane. Ein mit concentrirter Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wurde durch die Dämpfe hell- bis dunkelgrün gefärbt. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bräunte sich das Oel, Natronlauge färbte dasselbe dunkelgelb. Durch concentrirte Schwefelsäure wurde das Oel in einen amorphen, in Wasser unlöslichen Körper verwandelt.

Die Analyse einer besonders sorgfältig gereinigten bei 210° siedenden Fraction ergab folgende Werthe:

	Ber. für $C_{13}H_{16}O$	Gefunden		
C	83.0	82.2	82.3	82.3 pCt.
H	8.5	8.7	8.6	9.0 »

Die Formel lässt sich auflösen zu

$$(C_3H_5)_3 . C_4H . O,$$

welche Verbindung als Triallylfurfuran zu bezeichnen wäre. Löst man die bei den Raabe'schen Producten gegebenen Formeln in analoger Weise auf, so ist

Fraction III $C_{10}H_{16}O$: Dipropylfurfuran, $(C_3H_7)_2C_4H_2 . O$.

Weitere Versuche müssen diese Annahmen rechtfertigen.

Bemerkenswerth scheint uns indessen jetzt, dass aus der Citronensäure bei analoger Behandlung, ebenso wie E. Fischer und W. J. Laycock bei der Destillation des Zuckers gefunden haben, Propylaldehyd und substituirte Furfurane entstehen.

300. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber die Destillation von Colophonium im Vacuum.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die Destillationsproducte des Colophoniums sind schon wiederholt Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Obwohl viele Bestandtheile der hierbei erhaltenen Harzessenz und Harzöle in Bezug auf ihre Natur aufgeklärt wurden, war es nicht möglich, einen Rückschluss auf die eigentlichen Bestandtheile des Colophoniums zu ziehen. Es hatte dies namentlich darin seinen Grund, dass man wegen der sehr complicirten Zersetzung den Gang des Processes nicht übersehen konnte. Die hierher gehörige Literatur ist in der Inaugural-Dissertation von Morris[1]) ausführlich citirt.

Es schien uns nicht aussichtslos, dass bei einer genaueren quantitativen Verfolgung der Spaltungsproducte und namentlich durch die Verminderung des Druckes bei der Destillation die Aufklärung der Natur der Bestandtheile des Colophoniums zu erreichen wäre. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche sollen nach ihrem gegenwärtigen Stande in Kürze mitgetheilt werden. Die Arbeit hat schon jetzt zu dem vorausgesehenen Resultat geführt: die früher beschriebenen Derivate sind Producte einer sehr weit gegangenen Zersetzung des Ausgangsmateriales, welches selbst aber aus einer verhältnissmässig geringen Zahl von Hauptbestandtheilen besteht:

a) einem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$, der vermuthlich identisch ist mit dem von Deville und Ribau beschriebenen »Colophen«.

b) einer Säure $C_{20}H_{32}O_2$, welche isomer ist mit der sogenannten Sylvinsäure und Pimarsäure; sie soll als »Isosylvinsäure« bezeichnet werden.

Hr. J. Kornitzky hat auf unsere Veranlassung zunächst festgestellt, dass der Verlauf der Destillation an der Luft ein wesentlich anderer ist, als im Vacuum.

Im ersteren Falle gaben 60 g Colophonium:

8 g	wässrig-getrübtes Destillat	108—200°
9.8 g	dickflüssiges klares Oel	200—360°
16.6 g	dicke Oele bis zur beginnenden Zersetzung	
19.0 g	in Alkohol unlöslichen Rückstand	
6.6 g	gasförmige Zersetzungsproducte	
60.0 g.		

[1]) Würzburg 1882.

Sowohl die »Harzessenz«, als die »Harzöle« lösen sich in bedeutender Menge in Natronlauge, aus den Lösungen fällt Salzsäure weisse Niederschläge.

Bei der Destillation im Vacuum war Anfangs ein Druck von 50 mm, der aber bald in Folge von Gasentwickelung auf 110 mm stieg. Späterhin gelang es die letztere auf ein Minimum zu beschränken.

Genommen: 24.3 g Colophonium.
Erhalten: 19.8 g Destillat
1.4 g in Alkohol unlöslicher Rückstand
3.1 g gasförmige Zersetzungsproducte.

Das Destillat war in kalter Natronlauge grösstentheils unlöslich, die Natronlösung gab mit Salzsäure nur eine Trübung. Der in Natronlauge unlösliche Rückstand war in heissem Alkohol löslich und wurde durch Wasser aus der Lösung wieder gefällt. In Aether und Benzol war er unlöslich. Er wurde zunächst getrocknet und dann an der Luft destillirt.

Dabei gingen die ersten Tropfen oberhalb 360° über, während das »Harzöl« schon bei 108° zu destilliren begann.

Es wurde nun die ganze Menge in 3 Fractionen aufgefangen. Eine bedeutende Zersetzung war nicht zu bemerken. Die Hauptfraction war die mittlere, diese wurde analysirt; sie stellte ein zähes Oel von Terpentin ähnlichem Geruch dar.

	Ber. für $C_{44}H_{60}O_3$	Gefunden I.	II.
C	83.1	83.6	83.8 pCt.
H	9.4	9.0	9.0 »

Die Formel $C_{44}H_{60}O_3$ enthält zwei Mol. Wasser weniger als die sogenannte Abiëtinsäure $C_{44}H_{64}O_5$.

Die Substanz reagirte weder mit Acetylchlorid, noch mit Kaliumbisulfat oder fuchsinschwefliger Säure, sie hat also keinen Säure-, Aldehyd-, Keton- oder Alkoholcharakter, sondern stellt ein Anhydrid dar. Bei der wiederholten Destillation im Vacuum ergab sich, dass die Substanz kein einheitlicher Körper war, sondern in mehrere Bestandtheile zerlegt werden konnte.

Wir liessen nun durch Hrn. M. Trubek die Arbeit mit einer grösseren Menge Material fortsetzen.

Zunächst wurde constatirt, dass das bei der Destillation im Vacuum auftretende Wasser im Colophonium selbst chemisch gebunden ist. Das verwendete fein gepulverte Colophonium hatte nach dreiwöchentlichem Stehen im Vacuum neben Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid absolut nicht an Gewicht abgenommen. Es wurden im Ganzen 2100 g verarbeitet und bei allen Destillationen der Druck auf 30 mm gehalten. Die Destillation selbst muss mit gewisser Vorsicht

vorgenommen werden, da leicht Verstopfungen und stürmische Zersetzungen vorkommen können. Man füllt eine schwer schmelzbare tubulirte Retorte mit möglichst kurz abgeschnittenem Halse zu Vierfünftel mit fein gepulvertem Colophonium. Nach dem Schmelzen (69 bis 130°) nimmt letzteres Dreiviertel der Retortenhöhe ein. Durch den Tubus führt man ein Anschütz'sches Capillarrohr ein, in welchem sich das Thermometer befindet. Mit einem Brenner erhitzt man die Retorte von unten, mit einem zweiten die obere Grenze des Oeles, mit einem dritten den Hals beziehungsweise das Rohr der Vorlage, um ein gleichmässiges Abfliessen der zähflüssigen Masse zu veranlassen.

Was den quantitativen Verlauf der Destillation betrifft, so mögen folgende Zahlen ein Bild geben:

Rohdestillation: Wasser 11.4 pCt.; Oel 75.2 pCt.; Rückstand 6.9 pCt. Mithin Verlust und Gase: 6.6 pCt.

Das Oel verlor bei der vollständigen Entwässerung (Erhitzen auf 150°) 1.5 pCt.

Bei Rectification gingen über:

— 200°: 5 pCt. — 300°: 13 pCt. Rückstand 5 pCt.

— 250°: 65 pCt. bis z. Zersetzung: 9 pCt. Mithin Verlust und Gas 3 pCt.

Der Hauptantheil war also zwischen 200° und 250° übergegangen und wurde nunmehr durch wiederholte Destillation in folgende Antheile zerlegt:

— 200°: 6.4 pCt.	— 223°: 5.4 pCt.	248—250°: 35 pCt.
— 216°: 19.0 »	— 225°: 6.3 »	Verlust : 10.4 »
— 219°: 9.3 »	— 248°: 8.2 »	

Der Hauptantheil ging also innerhalb zweier Grade über: 248—250°. Dieser wurde im Ganzen noch zehnmal rectificirt und dann der Analyse unterworfen:

	Ber. für $C_{40}H_{68}O_3$	Gefunden I.	II.	III.
C	82.0	81.6	82.0	82.2 pCt.
H	9.9	9.6	9.6	9.4 »

Diese Substanz soll als Isosylvinsäureanhydrid bezeichnet werden. Sie erstarrt nach kurzer Zeit zu einem spröden farblosen mikrokrystallinischen Körper, welcher in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Mit concentrirter Schwefelsäure treten Farbenerscheinungen auf, wie sie das im Folgenden beschriebene Präparat zeigt, jedoch nicht mit derselben Prägnanz. Der Körper dreht in alkoholischer Lösung nach rechts und zwar ist $\alpha_D = +63°$. (Sylvinsäure dreht links: $\alpha_D = -53°$) [1]).

Durch Erwärmen mit Kalilauge wurde das Anhydrid fast vollständig in Lösung gebracht, die mit Aether ausgeschüttelte alkalische

[1]) Haller, diese Berichte XVIII, 2166.

Lösung wurde dann fractionirt, mit verdünnter Essigsäure gefällt und dadurch zuletzt ein Product erhalten, welches ziemlich glatt zwischen 60.5 und 62.5° C. schmolz, sich in verdünntem Ammoniak löste und nach wiederholtem Lösen in Alkali und Fällen mit Essigsäure ein nahezu farbloses Pulver darstellte.

	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	79.5	78.7	78.9	78.9 pCt.
H	9.9	9.8	9.5	9.5 »

Die Säure ist darnach isomer mit der »Sylvinsäure« und soll als Isosylvinsäure bezeichnet werden. Mit der Sylvinsäure theilt sie die Eigenschaft nach dem Lösen in Essigsäureanhydrid auf Zusatz von concentirter Schwefelsäure eine rothviolette Färbung zu geben, die auf Wasserzusatz verschwindet, indem farblose Flocken ausgeschieden werden [1]).

Die relativ grössten Mengen, welche ausser dem Isosylvinsäureanhydrid erhalten worden waren, wurden zwischen 216—219° aufgefangen. Diese Fraction, sowie die unmittelbar vorher und nachher übergegangenen, bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$. Durch wiederholte Destillation konnte die Fraction soweit gereinigt werden, dass nur noch ungefähr 1 pCt. Sauerstoff bei der Analyse sich ergab.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden 216—219° (gereinigt)		216—219° nicht rectificirt		200—219° 216°	223° 223°	223° 225°	— pCt. — »
C	88.2	87.1	87.2	85.8		84.4	85.0	85.8	86.0 pCt.
H	11.8	11.8	10.9	11.0		10.2	10.2	10.6	11.8 »
	100.0	98.9	98.1	96.8		94.6	95.2	96.4	97.8 pCt.

Aus den Analysen geht hervor, dass anders zusammengesetzte Körper nicht beigemengt sein können. Wir werden nun den Kohlenwasserstoff noch näher untersuchen, um die aus den bis jetzt studirten Eigenschaften wahrscheinliche Identität mit dem sogenannten »Colophen« festzustellen. Letzteres siedet bei 318—320°, würde also im Vacuum ebenfalls bei ungefähr 218—220° übergehen. Aus dem Siedepunkt ist auch mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass unserem Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung eines Diterpens $C_{20}H_{32}$ zukommt.

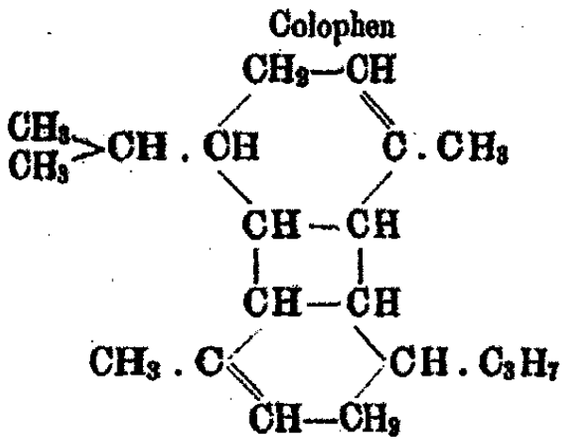
Die neueren Arbeiten von Wallach einerseits und die Aufklärung der Isomerieverhältnisse der Körper mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen andererseits lassen es nun als leicht erklärlich erscheinen, dass man in dieser Gruppe Isomeren mit so verschiedenem

[1]) Vergl. C. Liebermann, diese Berichte XVII, 1885.

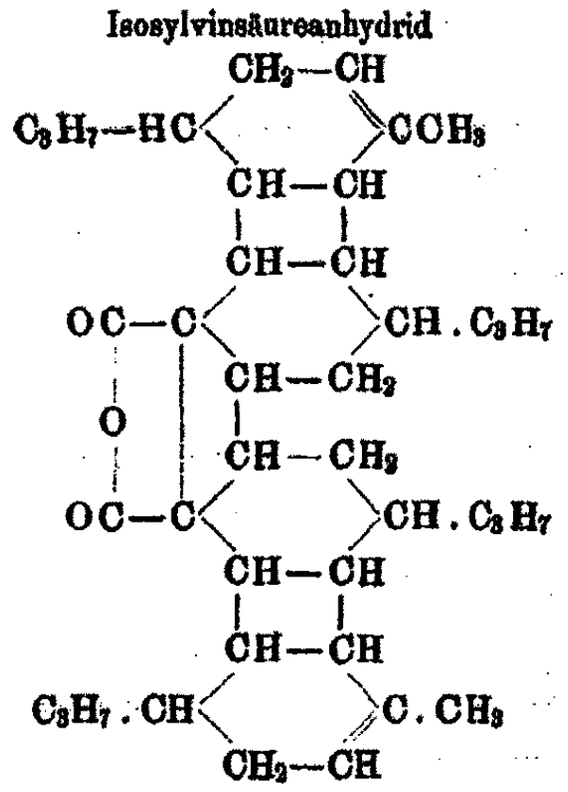
Drehungsvermögen und Schmelzpunkten wie Pimarsäure (+ 72.5°), Schmp. 211°, Sylvinsäure (— 53°), Schmp. 129°, 145°, 162°, Isosylvinsäureanhydrid (+ 63°) (Säure: Schmp. 62°) begegnet. Besonders bemerkenswerth erscheint uns nun, dass die Hauptbestandtheile des Colophoniums: Colophen und Isosylvinsäure, welche letztere vielleicht, wie dies bei geometrisch Isomeren des öfteren beobachtet wurde, erst bei der Destillation aus der im Colophonium selbst enthaltenen Sylvinsäure entsteht, in nahen Beziehungen zu einander stehen. Dass die früher als Individuum angesehene Abiëtinsäure wahrscheinlich nichts anderes als Pimarsäure ist, hat schon Liebermann [1]) mitgetheilt.

Wir werden nun versuchen, ob aus Sylvinsäure beim Destilliren Isosylvinsäure entsteht. Eine Anhydrisirung der ersteren ist unseres Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden. Die leichte Anhydrisirung der Isosylvinsäure kann auf ähnliche Gründe zurückgeführt werden, wie sie der Eine [2]) von uns kürzlich für die substituirten Bernsteinsäuren entwickelt hat. Die folgenden Formeln illustriren dies mit Zugrundelegung der Kekulé'schen Terpenformel:

Colophen



Isosylvinsäureanhydrid



Dass diese Formeln selbstverständlich nicht der einzig mögliche Ausdruck sind, bedarf unter Hinweis auf Wallach's [3]) Entwickelungen keiner besonderen Erwähnung.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1885.
[2]) C. A. Bischoff, diese Berichte XXIII, 620.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 239, 49.

301. C. A. Bischoff: Ueber gebromte Brenzweinsäuren.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Im Jahre 1881 habe ich in Gemeinschaft mit M. Guthzeit[1]) mitgetheilt, dass bei der Bromirung der Propenyltricarbonsäure

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . COOH \\ \quad | \\ H . C . COOH \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}$$

eine Monobrombrenzweinsäure vom Schmelzpunkt 202—204° und eine gebromte Crotonsäure entstehen. Die letztere glaubten wir in Folge ihres Schmelzpunktes (107—109°) und ihrer sonstigen Eigenschaften als mit der sogenannten α-Bromcrotonsäure von Michael und Norton identisch ansehen zu müssen.

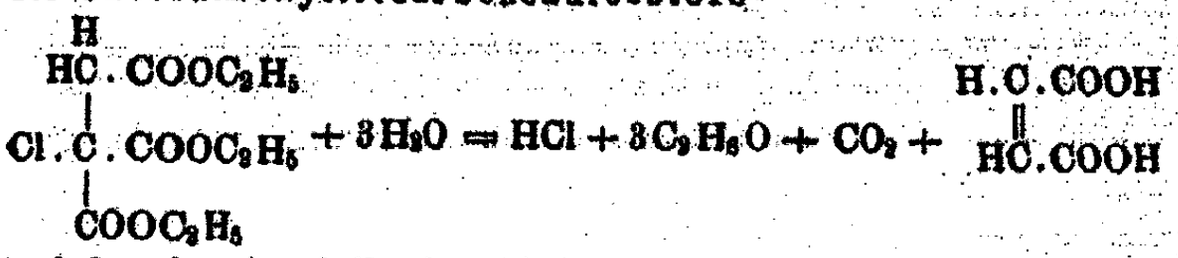
Kurze Zeit[2]) darauf gelang es mir in Gemeinschaft mit A. Emmert noch eine Dibrombrenzweinsäure vom Schmelzpunkt 127—128° aus dem Reactionsgemisch zu isoliren. Die Versuche, die Constitution dieser Säuren und ihre Beziehungen zu einander aufzuklären, habe ich damals nicht weiter geführt, da das Kapitel der gebromten Brenzweinsäuren noch sehr dunkel war.

Durch die bekannten Erörterungen von Johannes Wislicenus ist es unterdessen möglich geworden, auch in dieser Gruppe der experimentellen Erforschung der Atomgruppirungen näher zu treten. Dies war um so mehr geboten, als gerade der Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure und der Citraconsäure in Mesaconsäure von Wislicenus durch die Annahme einer Anlagerung des Bromwasserstoffes an die ungesättigte Säure erklärt worden war, eine Erklärung, die von verschiedenen Seiten (A. Michael, V. Meyer und K. Auwers) als eine ungenügende bezeichnet wurde. Die Gegner der Wislicenus'schen Hypothese stützen sich auf die Thatsache, dass die als Zwischenproduct angenommene Monobrombernsteinsäure so beständig sei, dass sie unmöglich bei den betreffenden Versuchsbedingungen unter Abgabe von Bromwasserstoff in Fumarsäure übergehen könne. Bei allen theoretischen Erörterungen über diese Frage ist meines Wissens ein wichtiger Umstand nicht be-

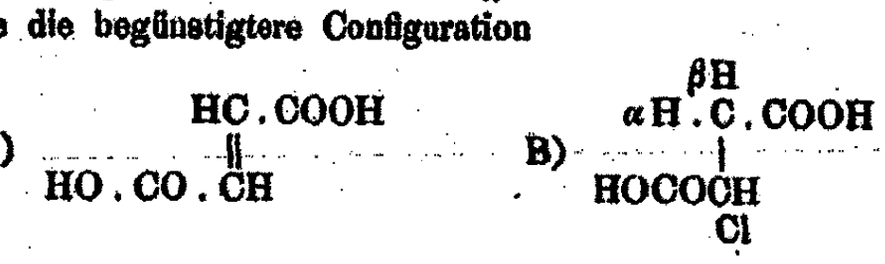
---

[1]) Diese Berichte XV, 616.
[2]) Diese Berichte XVI, 1107.

rücksichtigt worden. Ich habe früher[1]) berichtet über die Verseifung des Chloräthenyltricarbonsäureesters

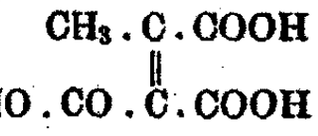


und damals mitgetheilt, dass hierbei nahezu quantitativ Fumarsäure entsteht. In diesem Falle ist die Abspaltung des Halogenwasserstoffes offenbar dadurch erleichtert, dass das Chloratom in Folge der Anwesenheit zweier Carboxäthylgruppen nur lose gebunden ist. Wenn man sagt, es sei hier deswegen Fumarsäure entstanden, weil diese die begünstigtere Configuration



darstellt, so bleibt doch die Frage unbeantwortet, warum gerade die Abspaltung von Chlorwasserstoff dem Eintritt dieser Configuration günstig ist. Das Chlor hat hier die Wahl zwischen zwei Wasserstoffatomen des anderen Kohlenstoffatomes und tritt nahezu quantitativ nur mit demjenigen als Chlorwasserstoff aus, welches die Bildung der Fumarsäure ermöglicht (β in Formel B).

Es war nun interessant zu erfahren, was entstehen würde, wenn α oder β durch ein Alkyl z. B. Methyl ersetzt wäre. Diese Frage habe ich ebenfalls experimentell gelöst, wie aus der folgenden Abhandlung ersichtlich ist. Hierbei wurde namentlich constatirt, dass der Austritt des Halogenwasserstoffes stattfindet vor der Abspaltung der einen Carboxylgruppe, so dass eine Säure



isolirt werden konnte.

Aus den oben citirten Erörterungen und aus meinen zahlreichen Erfahrungen bei den Umlagerungen von gesättigten Säuren, die als geometrisch-isomer bezeichnet werden müssen, geht nun unweifelhaft hervor, dass es zu einer wirklichen Anlagerung von Halogenwasserstoff nicht kommt. Wir haben demnach für diese Processe nach einer anderen Erklärung zu suchen. Ich erlaube mir in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit der Herren Fachgenossen auf eine Arbeit von Hrn. Dr. P. Schoop zu lenken, welche im Jahre 1887 im

[1]) Ann. Chem. Pharm. 214, 46.

hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde und im XIII. Jahrgang der Riga'schen Industrie-Zeitung S. 73 veröffentlicht ist. Schoop erwähnt anlässlich der Addition der unterchlorigen Säure die ältere Ansicht Bunsen's, nach welcher »jede Molekel in einem Gemisch verschiedener Gase von den von sämmtlichen anderen Molekeln ausgehenden Kraftwirkungen beeinflusst werde«. Eine private Mittheilung des Hrn. Prof. M. Grübler spreche diese Theorie in klarerer exacter Weise aus:

»Das Vermögen zweier Körper gegenseitig eine chemische Verbindung einzugehen hängt unter Anderem auch von der Anordnung der die Molekel zusammensetzenden Atome oder Atomgruppen ab. Ausserhalb einer Molekel befindliche Molekeln, welche selbst nicht vermögen, mit dieser sich zu verbinden, sind doch im Stande, einen Einfluss auf die gegenseitige Lage der Atome in der Molekel auszuüben, ungefähr gerade so, wie ein Stück Eisen schon von grösserer Entfernung aus die Richtung einer Magnetnadel verändern kann. Nur bei unmittelbarer Berührung zieht das Eisen die Nadel fest an sich.«

Dass eine derartige Wirkung bei sogenannten ungesättigten Verbindungen leichter stattfinden kann als bei gesättigten ist einleuchtend, denn in ersteren kann die Annäherung der Bestandtheile des Halogenwasserstoffes eine grössere sein als bei letzteren. Damit im Einklange steht die Thatsache, dass Maleïnsäure schon bei niedriger Temperatur, Antidialkylbernsteinsäuren bei höherer Temperatur unter Druck und Mesodialkylglutarsäuren noch schwieriger in die Paraform übergeführt werden können.

Ich wende mich nun zunächst zur Besprechung der *α*-Bromcrotonsäure. Letztere wird von Wislicenus folgendermaassen aufgefasst:

$$\begin{array}{l} H.C.CH_3 \\ \| \\ Br.C.COOH \end{array}$$

Dieselbe ist bis jetzt noch aus keiner Dibrombrenzweinsäure erhalten worden. Aus den letzteren [Citradibrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 204°) und Mesadibrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 170°)] entsteht Brommethakrylsäure:

$$\begin{array}{l} Br \\ CH_3.C.COOH \\ | \\ Br.C.COOH \\ H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} Br \\ CH_3.C.COOH \\ | \\ H.C.COOH \\ Br \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3C.COOH \\ \| \\ HCBr \end{array} \quad \text{und [oder?]} \quad \begin{array}{l} CH_3.C.COOH \\ \| \\ Br.CH \end{array}$$

Meine Dibrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 127—128°) ist von den genannten beiden verschieden. Ihrer Entstehung nach aber kommt ihr, wenn man die sonst beobachtete Gesetzmässigkeit, dass Brom in erster Linie α-Wasserstoffatome ersetzt, hier gelten lässt, dieselbe Constitutionsformel zu:

$$CH_2\overset{Br}{C}.COOH$$
$$BrC.COOH$$
$$H$$

Diese Säuren enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, müssen also in der Para- und Mesoform existiren. Geometrisch-isomer werden aber nur die beiden sein, welche dasselbe Spaltungsproduct liefern, d. h. Brommethakrylsäure. Beim Uebergang in diese Säure tritt die am methylfreien Kohlenstoffatom gebundene Carboxylgruppe aus. Als ich meine Säure in überschüssiger alkoholischer Kaliumhydratlösung auflöste und erhitzte, trat bald freiwilliges Sieden ein, dabei schieden sich anfangs geringe Mengen eines krystallinischen Salzes (Bromkalium) aus, später trennte sich eine wässerige Schicht ab. Nach dem Verdampfen des Alkohols trat auf Salzsäurezusatz Kohlensäure auf, gleichzeitig schieden sich Krystalle aus, die nach dem Abfiltriren aus Aether umkrystallisirt wurden. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schossen die charakteristischen langen farblosen Nadeln der α-Bromcrotonsäure an, welche glatt bei 108° schmolzen und bei einer Vergleichung mit dem früher erhaltenen Präparat als identisch erkannt wurden. Aus der Mutterlauge wurden atlasglänzende Prismen, aber in so geringer Menge erhalten, dass dieselben nicht näher untersucht werden konnten.

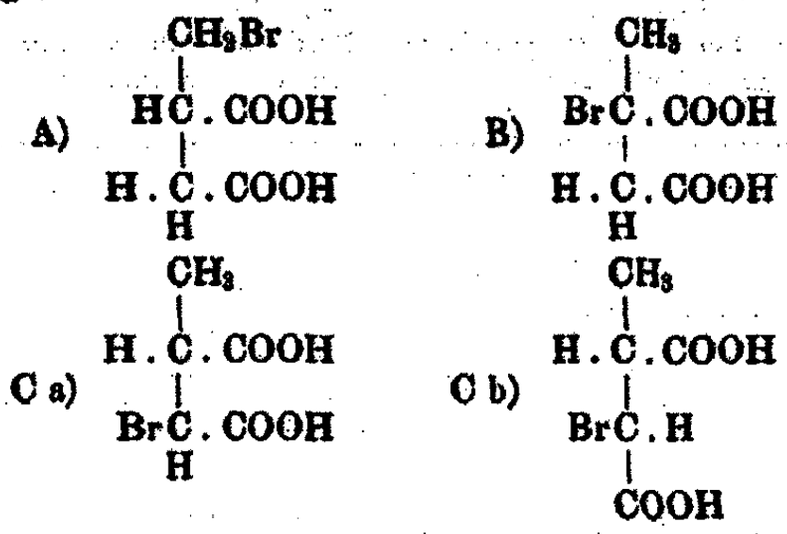
Aus dem Uebergang meiner Dibrombrenzweinsäure in Bromcrotonsäure muss wohl geschlossen werden, dass dieselbe nicht geometrisch, sondern structur-isomer mit den bekannten Citra- und Mesadibrombrenzweinsäuren ist, und dass ihr folglich die Formel

$$\begin{matrix} CH_3.\overset{H}{C}.COOH \\ \quad\quad | \\ Br.C.COOH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad Br \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.CH \\ \quad\quad \| \\ HOCOCBr \end{matrix} + CO_2 + HBr$$

zukommt. Auffallend ist allerdings bei dieser Deutung des Processes, dass an einem Kohlenstoff zwei negative Reste haften bleiben.

Die früher erwähnte Monobrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 202—204°) ist ebenfalls nicht identisch mit einer der bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung.

Durch Addition von Bromwasserstoff an die Brenzcitronensäure können folgende structur-isomere Säuren entstehen:

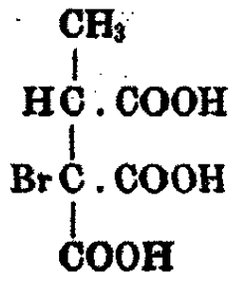


Bekannt ist Itabrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 137°), giebt beim Kochen mit Wasser Parakonsäure, mit Soda Itakonsäure, dürfte also der Formel A entsprechen.

Citrabrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 148°), giebt mit Soda Methakrylsäure, wird also wahrscheinlich die Formel B erhalten müssen.

Der Formel C entsprechen wiederum zwei geometrisch-isomere Modificationen, welche nun nach der oben gemachten Annahme nicht zu einer Crotonsäure sondern zur Mesacon- bezw. Citraconsäure führen müssten. Ich stellte mir nun in der Voraussicht, dass meine Säure sich dementsprechend verhalte, etwas grössere Mengen dar und fand meine Vermuthung bestätigt.

Nachdem ich wie früher beobachtet hatte, dass die Bromirung der Propenyltricarbonsäure in Chloroformlösung auch in Gegenwart von rothem Phosphor nur sehr träge vor sich geht, löste ich 11.5 g der dreibasischen Säure in 100 ccm Wasser und gab unter Umschütteln die berechnete Brommenge zu, welche unter Erwärmung, aber ohne Gasentwicklung entfärbt wurde. Beim Eindampfen der farblosen Lösung, welche danach die Brompropenyltricarbonsäure



enthalten muss, trat lebhafte Kohlensäureentwicklung auf. Bald krystallisirten glänzende harte Prismen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser glatt bei 203.5° C. schmolzen. Die erste Ausscheidung betrug 4 g (berechnet 13.7 g). Die Mutterlauge wurde nun im Vacuum verdunstet und lieferte anfangs noch zwei Fractionen,

welche bei 202° schmolzen (0.5 g), später aber niedriger schmelzende brombaltige Säuren (170—185°). Der letzten Mutterlauge konnten noch kleine Mengen schlecht krystallisirender Säuren durch Aether entzogen werden. Es ist danach anzunehmen, dass sich die zweite geometrisch-isomere Modification gebildet hat. Ein beträchtlicher Theil der Säure aber muss sich (nach dem quantitativen Resultat) beim Eindampfen verflüchtigt haben. Die hochschmelzende Brombrenzweinsäure, welche ich nach der Analogie der Bernsteinsäuren mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen als »Parasymmetrische Brommethylbernsteinsäure« bezeichnen will, wies die früher angegebenen Eigenschaften auf; die Krystalle aus heissem Wasser sind sehr gut ausgebildet und stellen harte Prismen von rautenförmiger Gestalt dar. Doch treten auch sechsseitige langgestreckte Tafeln auf.

Beim raschen Erhitzen im Proberöhrchen entwickelte die Säure Bromwasserstoff und gab ein Sublimat, welches den Schmelzpunkt und die Eigenschaften der Mesaconsäure zu haben schien. Als ich jedoch zur Darstellung dieser Säure eine grössere Quantität im Oelbade erhitzte, bemerkte ich, dass Bromwasserstoff anhaltend entwich, ohne dass die Säure schmolz (Mesaconsäure hat bekanntlich den Schmelzpunkt 202°), aber beim längeren Erwärmen auf 210° bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung wurde die Säure nicht nur flüssig, sondern spaltete auch Wasser ab und es hinterblieb ein Oel, welches zwischen 210 und 220° destillirte und nichts anderes als Citraconsäureanhydrid (Siedepunkt 213—214°) war. Beim Auflösen des Anhydrides in heissem Wasser wurde eine Lösung erhalten, welche mit Eisenchlorid die charakteristische Reaction (heiss braunroth, erkaltet hellgelb) der Citraconsäure lieferte.

Die Citraconsäure wurde ausser an der Zerfliesslichkeit noch durch ihr Verhalten zu Silbersolution erkannt. Da die wässrige Lösung der Säure noch Bromwasserstoff enthielt, neutralisirte ich mit Ammoniak, fällte mit einer ungenügenden Menge Silbernitrat, filtrirte vom Bromsilber ab und dampfte ein. Aus dem Rückstand wurde nach dem Lösen in Wasser und Neutralisation durch Silbernitrat das charakteristische von Crasso [1]) und Gottlieb [2]) beschriebene Silbersalz gefällt und im lufttrockenen Zustand analysirt:

Ber. für $C_5H_4O_4Ag_2 + H_2O$		Gefunden
Ag	59.7	60.1 pCt.

Weitere Versuche sollen nun zeigen, ob durch Kochen in saurer Lösung aus dieser Paramethylbrombernsteinsäure Mesaconsäure zu erhalten ist.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 34, 77.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 77, 266.

302. C. A. Bischoff: Synthese der Citracon- und Mesacon-säure aus Propenyltricarbonsäureester.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Durch Einleiten von Chlor in die auf 70—100° erwärmten Ester wurden bis jetzt folgende chlorsubstituirte Derivate des Malonsäureesters erhalten:

I. Chlormalonsäureester[1]), $Cl.CH(COOC_2H_5).COOC_2H_5$.

Sdp. 220.5 — 221.5°.

II. Chlormethylmalonsäureester[2]), $Cl.C(CH_3)(COOC_2H_5).COOC_2H_5$.

Sdp. 226 — 230°.

III. Chloräthylmalonsäureester[3]), $Cl.C(C_2H_5)(COOC_2H_5).COOC_2H_5$.

Sdp. 228°.

IV. Chlorisobutylmalonsäureester[4]), $Cl.C(C_4H_9)(COOC_2H_5).COOC_2H_5$.

Sdp. 245 — 247°.

III. Chloräthenyltricarbonsäureester[5]), $Cl.C(COOC_2H_5)=C(H).COOC_2H_5$.

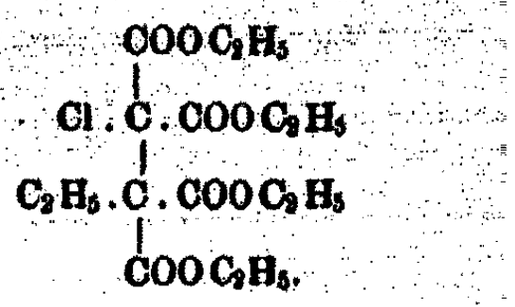
Sdp. 288 — 295°.

Zersetzt sich bei öfterem Destilliren in Monochlorbernsteinsäureester.

---

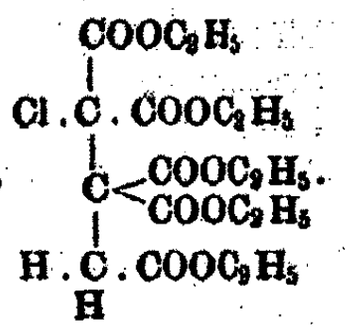
[1]) M. Conrad und C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, 220.
[2]) C. A. Bischoff und K. Rach, Ann. Chem. Pharm. 234, 72.
[3]) M. Guthzeit, ibid. 209, 232.
[4]) M. Guthzeit, ibid. 209, 237.
[5]) C. A. Bischoff, ibid. 214, 45.

IV. Chloräthylacetylentetracarbonsäureester[1]),



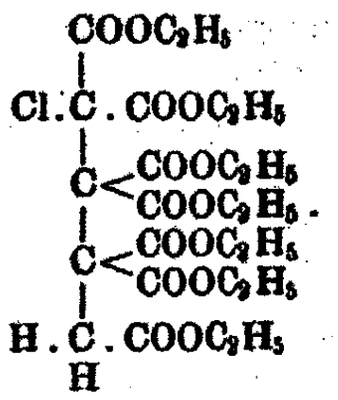
Zersetzt sich beim Destilliren.

V. Chlorpropenylpentacarbonsäureester[2]),



Zersetzt sich beim Destilliren.

VI. Chlorbutenylheptacarbonsäureester[3]),

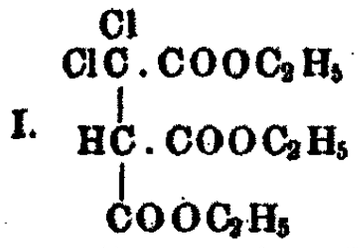


Zersetzt sich beim Destilliren.

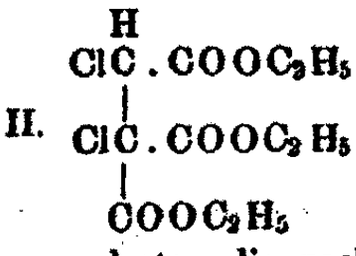
Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass in analoger Weise reagiren:

die alkylsubstituirten Malonsäureester,
die alkylsubstituirten Acetylentetracarbonsäureester und
die hochbasischen Ester.

Eine Ausnahme machte der Acetylentetracarbonsäureester selbst, welcher erst bei 200° vollständig chlorirt wurde, dabei aber in einen dreibasischen Ester überging, welchem ich damals die Formel I



I.



II.

zuerkannte, weil aus seinen Verseifungsproducten die nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse aus einem nach der Formel II zu-

---

[1]) C. A. Bischoff und K. Rach, diese Berichte XVII, 2786.
[2]) C. A. Bischoff und A. Emmert, diese Berichte XXI, 2115.
[3]) ibid. 2116.

sammengesetzten Ester zu erwartende Weinsäure nicht erhalten werden konnte. Da wir jetzt wissen, dass wahrscheinlich Traubensäure aus II entstehen muss, so will ich diese Arbeit demnächst wieder aufnehmen.

Ferner habe ich früher mitgetheilt, dass der Propenyltricarbonsäureester bei analoger Behandlung wie die übrigen Ester kein Chlor aufnehme. Meine damalige Angabe muss ich nunmehr, wo mir die Chlorirung des Esters doch geglückt ist, durch Mittheilung des Thatsachenmateriales begründen, zumal das letztere von Bedeutung ist für später zu ziehende Schlüsse über den Einfluss der Alkylgruppen auf den Eintritt von Halogenen.

Ich muss hier noch hervorheben, dass nach meinen Publicationen[1]) die Alkyl- und Acidoxylsubstituirten Malonsäureester als Natriumsalze gegen Jod ganz anders reagiren als der Malonsäureester und der Aethenyltricarbonsäureester. Wie die Substitutionsproducte des letzteren reagiren, soll später[2]) angegeben werden. Die zweitgenannten Ester geben ihr Natrium als Jodnatrium ab und zwei Reste vereinigen sich mit einander, die zuerst genannten Gruppen dagegen tauschen Halogen für Natrium ein.

Einwirkung von Chlor auf Propenyltricarbonsäureester.

Der im Vacuum zwischen 178° und 180° aufgefangene Propenyltricarbonsäureester wurde im Wasserbade erwärmt und ein Strom von Chlorgas hindurchgeleitet. Nach einiger Zeit begann Chlorwasserstoff zu entweichen. Kohlensäure wurde nicht abgespalten. Es wurde nun mit dem Einleiten des Chlors fortgefahren, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wurde. 25 g Ester hatten nach dem Verjagen des Chlors und Chlorwasserstoffs 1.6 g an Gewicht zugenommen. Bei normalem Verlauf hätte die Zunahme 3.3 g betragen müssen. 10 g des rohen Esters wurden mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure und dem doppelten Volum Wasser durch anhaltendes Kochen am Rückflusskühler verseift. Nach dem Verdampfen der Säure hinterblieb ein Oel, welches in der Kälte erstarrte, in Wasser und Aether leicht löslich war und aus ersterem in vierseitigen rechtwinkligen und rautenförmigen Blättchen krystallisirte, welche zwischen 72 und 82° schmolzen. Durch Umkrystallisiren aus Aether wurden 5 g einer farblosen krystallinischen Säure vom Schmelzpunkt 92—94° erhalten. Im Verbrennungsrohr destillirte dieselbe ohne Zersetzung als farbloses Oel und gab 41.8 pCt. Kohlensäure und 5.5 pCt. Wasserstoff. Die erwartete Brenzcitronen-

[1]) C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, Ann. Chem. Pharm. 239, 110.

[2]) Ich habe zunächst den Propenyltricarbonsäureester untersucht und dabei wieder den Eintritt von Jod, aber auch die Bildung hochsiedender Ester beobachtet.

säure (Citracon- oder Mesaconsäure) verlangte 46.2 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff. Da ich vermuthete, dass noch Propenyltricarbonsäure beigemengt war, führte ich die Säure in das Baryumsalz über, verdampfte das Filtrat vom überschüssigen Baryumcarbonat, zersetzte den Verdampfungsrückstand, welcher in Alkohol unlöslich war, mit Schwefelsäure und reinigte die Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser und Aether. Sie schmolz schliesslich bei 111—112° und war Brenzweinsäure.

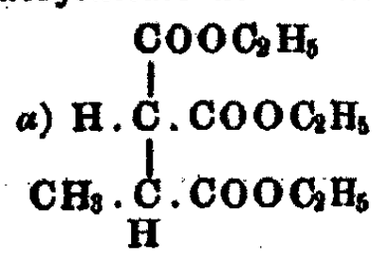
	Ber. für $C_5H_8O_4$	Gefunden
C	45.5	45.4 pCt.
H	6.2	6.1 »

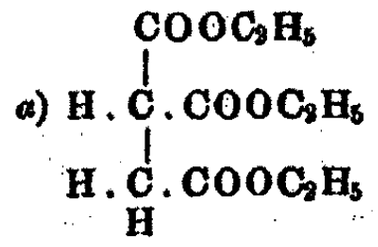
Danach konnte der Ester unmöglich das Monochlorsubstitutionsproduct sein. Die Analyse bestätigte dies. Der bei 100° getrocknete Ester enthielt ca. 3 pCt. Chlor, während die Theorie 12.1 pCt. verlangt hätte. Nun wurde der Ester, 15 g, im Vacuum destillirt:

40 mm; I. 178—180°; II. 180—182°; III. 182—185°: 5 g.

Die Chlorbestimmungen ergaben in I.: 5.4 pCt.; II. 2.4 pCt.; III. 0.7 pCt. Chlor.

Aus diesen Resultaten zog ich den gewiss berechtigten Schluss, dass der Propenyltricarbonsäureester nicht analog den oben beschriebenen übrigen substituirten Malonsäuren Chlor aufzunehmen im Stande sei. Sucht man nach einem Grund für den Unterschied gegenüber dem Aethenyltricarbonsäureester



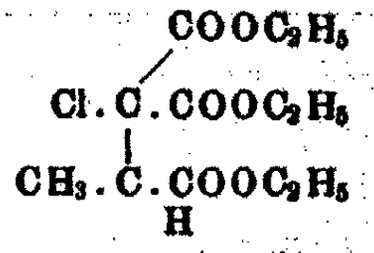


so fällt der Einfluss der Methylgruppe auf. Bei der entsprechenden Aethylverbindung lagen die Verhältnisse ganz ebenso. Warum schützt nun die Alkylgruppe den α-Wasserstoff vor dem Ersatz durch Chlor. Beim Acetylentetracarbonsäureester erleichtert gerade die Einführung von Aethyl die Chlorirung. Aus den Affinitätsverhältnissen allein waren diese Erscheinungen nicht zu erklären. Als ich mit meinem verehrten Collegen, dem Professor für technische Mechanik an unserer Hochschule, Hrn. M. Grübler meine dynamischen Vorstellungen besprach, machte er mich darauf aufmerksam, ob diese Fälle nicht auf eine Analogie mit dem methylirten Benzol zurückzuführen seien. Bei der Chlorirung des Toluols in der Hitze schützen bekanntlich die Methylwasserstoffe die Kernwasserstoffe vor der Substitution. Man kann annehmen, dass in der Hitze die Wasserstoffatome der Seitenkette in so weit ausgedehnten Bahnen schwingen, dass dieselben das Eindringen der Chlormolekel in die Anziehunge-

sphäre der Kernwasserstoffe verhindern. Konnte nun hier in der Fettreihe nicht der umgekehrte Fall vorliegen und durch Wärmestösse die Methylgruppe in Schwingungsbahnen gedrängt werden, welche nunmehr eine Annäherung des Chlors an den α-Wasserstoff und damit dessen Ersatz ermöglichten? Das Experiment hat diese Frage bejaht.

Durch 50 g Propenyltricarbonsäureester, Siedepunkt 275—280°, wurde Chlorgas geleitet und langsam erwärmt. Bei 100° trat keine Entfärbung ein, dagegen plötzlich bei 130°, wobei unter reichlicher Chlorwasserstoffentwickelung die Temperatur freiwillig auf 145° stieg. Nach einiger Zeit trat indess die grüne Farbe des Chlors wieder auf, so dass zur vollständigen Umsetzung auf 200° erhitzt werden musste. Der Process wurde 3 Stunden lang fortgesetzt und sodann der Ester destillirt. Da bei der Destillation Zersetzung eintrat, so wurden die bis 280° übergegangenen Antheile von den zwischen 280 und 288° aufgefangenen getrennt verseift, ergaben aber dieselben Producte. Der

Monochlorpropenyltricarbonsäureester,



siedet unter Zersetzung zwischen 287 und 288° bei 770 mm und stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel von stechendem Geruch dar, welches unter Wasser untersinkt. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{12}H_{19}ClO_8$	Gefunden
C	48.8	48.3 pCt.
H	6.4	6.3 »

Die Verseifung des Esters wurde durch Salzsäure bewerkstelligt. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich Krystalle ab, welche einen Schmelzpunkt in ziemlich weit auseinander liegenden Grenzen hatten. Die abgepressten Krystalle wurden nun mit kleinen Mengen Benzol wiederholt ausgekocht und die einzelnen Auskochungen getrennt verdunstet. Die ersten Ausscheidungen bestanden aus reiner Mesaconsäure (Schmelzpunkt 202°), welche aus Aether in zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirte. Die wässrige Lösung dieser Säure wurde von überschüssiger kalter Eisenchloridlösung nicht verändert, in der Hitze aber entstand ein gelatinöser braungelber Niederschlag, der sich in der Kälte nicht mehr löste; genau so verhielt sich eine von Kahlbaum bezogene Mesaconsäure [1]).

Die weiteren Benzolmutterlaugen gaben krystallinische Antheile, welche den Schmelzpunkt 161° und die Eisenchloridreaction der Itaconsäure zu zeigen schienen. Da aber die Säure wenige Grade ober-

[1]) Vergl. hierzu Aarland, Journ. für prakt. Chem. [2] 6, 264.

halb ihres Schmelzpunktes Gas abgab, was bei der Itaconsäure, die ich damit verglich, nicht der Fall war, so suchte ich dieselbe durch weiteres Umkrystallisiren zu reinigen und konnte so den Schmelzpunkt auf 168° erhöhen. Bei 172° trat Gasentwicklung (Kohlensäure) auf. Nach der Beendigung derselben (200°) erstarrte die Masse sehr rasch und zeigte nun nach dem Umkrystallisiren Schmelzpunkte, welche dem der Mesaconsäure sehr nahe kamen. Hieraus, so wie aus dem Analysenresultat muss geschlossen werden, dass hier die

Carboxymesaconsäure, $CH_3.C.COOH$ / $HOCO.C.COOH$

vorlag.

Ber. für $C_5H_6O_6$		Gefunden
C	41.4	41.4 pCt.
H	3.4	4.5 »

Warum der Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden wurde, konnte ich leider der geringen Menge wegen, in welcher diese Substanz entstand, nicht aufklären.

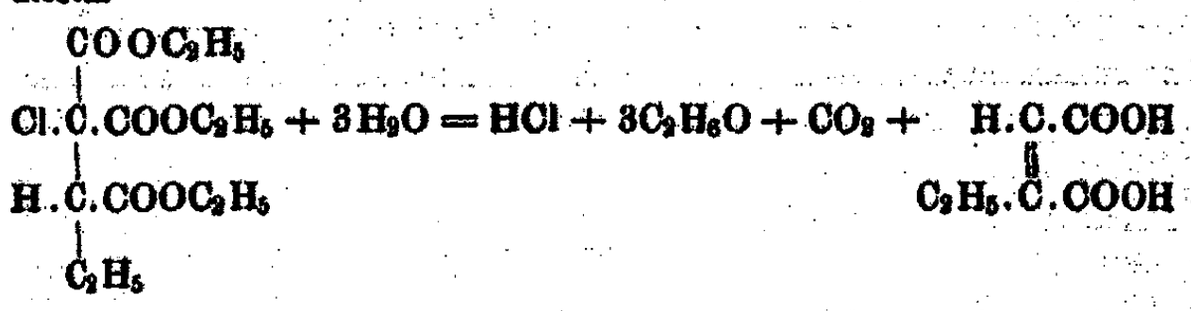
Die allerletzten Benzolmutterlaugen gaben Antheile, welche unterhalb 140° sich schon verflüssigten. Ihre Menge war zur weiteren Untersuchung zu gering.

Die beim Auskochen mit Benzol zurückgebliebenen Krystalle der rohen Säure wurden mit Chloroform ausgekocht und darauf aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Hierbei schied sich wieder Mesaconsäure vom Schmelzpunkt 202° aus, welche nach dem Waschen mit Benzol getrocknet und analysirt wurde.

Ber. für $C_5H_6O_4$		Gefunden
C	46.2	46.0 pCt.
H	4.6	4.6 »

Das wässrig salzsaure Filtrat des zuerst ausgeschiedenen rohen Verseifungsproductes wurde weiter verdampft und hinterliess eine klebrige hygroskopische Masse, der, wie oben angegeben, durch Auskochen mit Benzol und Chloroform nur geringe Mengen Mesaconsäure und Carboxymesaconsäure entzogen werden konnten. Der Rückstand wurde aus einer Mischung von Chloroform und Aether umkrystallisirt und lieferte Krystalle, welche zwischen 80 und 100° schmolzen. Mit Eisenchlorid gaben diese Antheile die Reaction auf Citraconsäure und Mesaconsäure. Eine Trennung der beiden mit Hülfe der Eisensalze ist mir nicht geglückt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser konnte ich schliesslich Antheile erhalten, welche zwischen 80 und 95° schmolzen und hauptsächlich aus Citraconsäure, Schmelzpunkt 80° bestehen dürften.

In analoger Weise nahm ich die Chlorirung des Butenyltricarbonsäureesters vor. Durch geeignete Verseifung musste aus diesem



die noch unbekannte Aethylmaleïnsäure entstehen, welche mit der Pyrocinchonsäure isomer ist und von welcher es interessant war, zu erfahren, ob sie wie die letztere nur als Anhydrid existiren würde. Die Chlorirung des Esters lieferte aus 38 g rohen Chlorester 28 g zwischen 288 und 296° übergehende Antheile; auch hier trat Zersetzung ein. Der Siedepunkt des

Chlorbutenyltricarbonsäureesters

lag bei 292°. Derselbe stellt ein stechend riechendes, schwach gelbes Oel dar, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Ber. für $C_{13}H_{21}ClO_6$		Gefunden
C	50.6	51.3 pCt.
H	6.8	7.0 »

Die Verseifung erfolgte mit Salzsäure. Nach der Beendigung derselben wurde die Masse direct destillirt, um die vermuthlich entstandene Aethylfumarsäure in die maleïnoide Form überzuführen. Dabei ging bei 229° (Barom. = 765 mm) ein schwach gefärbtes Oel über, welches sich als das gesuchte Anhydrid erwies. In kaltem Wasser war dasselbe nicht löslich, in concentrirter Kalilauge löste es sich unter starker Erwärmung. Es wurde nach dem Verdünnen mit Wasser von geringen Mengen Zersetzungsproducte abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und mit Salzsäure angesäuert: dabei schied sich kein Anhydrid aus.

Durch Extraction mit Aether wurde die Säure vom Chlorkalium getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Syrup, welcher auch nach längerem Verweilen im Vacuum nicht zu constantem Gewicht zu bringen war. Die Säure scheint danach schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig zu sein. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und gab bei der Analyse Zahlen, welche zwar den Wasserstoffgehalt gegenüber der Formel zu hoch erscheinen lassen, aber immerhin beweisen, dass kein Anhydrid vorliegt:

	Berechnet für $C_6H_6O_3$ (Anhydrid)	Berechnet für $C_6H_8O_4$ (Säure)	Gefunden	
C	57.1	50.0	50.2	50.3 pCt.
H	4.8	5.6	6.5	6.7 »

Beim längeren Verweilen im Exsiccator beginnt diese Aethylmaleïnsäure, $C_2H_5.C(COOH)=C.COOH$, zu krystallisiren. Die Krystalle, welche vorläufig ihrer geringen Menge wegen noch nicht weiter gereinigt werden konnten, bestehen aus sternförmig gruppirten Prismen und schmelzen zwischen 90 und 92° C. Gegen Eisenchlorid verhält sich die wässrige Lösung der Säure wie Aethylbernsteinsäure: in der Kälte tritt keine Veränderung ein, in der Hitze scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der beim Erkalten nicht mehr gelöst wird. Möglicherweise ist der Säure noch etwas Aethylbernsteinsäure (von nicht vollständig chlorirtem Ester herrührend) beigemengt, was Versuche mit grösseren Mengen zeigen müssen. Daraus würde sich auch der zu hohe Wasserstoffgehalt erklären.

Meinen Assistenten Ch. Trapesonzjanz und G. Ludwig möchte ich auch an dieser Stelle für ihre werthvolle Hülfe meinen besten Dank sagen.

---

303. C. A. Bischoff und A. Tigerstedt: Ueber die Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester auf Propyl- und Isopropylmalonsäureester.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

I. 76 g Propylmalonsäureester (Sdp. 218—227°) wurden zu einer heissen Lösung von 8.6 g Natrium in 100 ccm Alkohol gebracht und dazu in der Hitze 74 g α-Bromisobuttersäureester gegeben. Nach zweistündigem Kochen reagirte die Masse neutral. Die Ausbeute an rohem Ester betrug 90 g. Nach dreimaliger Rectification gingen bei 784 mm (Zincke'sches Thermometer ganz in Dampf) folgende Antheile über:

200°:	13.0 g	296—298°:	3.3 g		
200—220°:	6.5 »	298—300°:	2.5 »		
220—240°:	6.0 »	300—301°:	3.7 »		
240—260°:	4.5 »	301—303°:	3.2 »	47.1 g	
260—280°:	3.0 »	303—304°:	3.0 »	27.5 »	
280—285°:	3.2 »	304—306°:	4.0 »	74.6 »	
285—290°:	3.6 »	306—308°:	2.8 »	15.4 »	Verlust durch
290—293°:	3.4 »	308—310°:	1.5 »	90.0 g	Gasentwicklung
293—296°:	2.9 »	310—315°:	1.7 »		und Rückstand
	47.1 g	315—325°:	1.9 »		
			27.5 g		

Der Siedepunkt lag bei 300—301°. Der Ester stellte ein schwach gelb gefärbtes Oel dar.

	Ber. für $C_{16}H_{28}O_6$	Gefunden
C	60.8	60.6 pCt.
H	8.9	8.7 »

Eine Wiederholung der Reaction mit 9.3 g Natrium ergab ein ähnliches Resultat:

200—270°:	24 g	285—295°:	28.0 g
270—285°:	11 »	295—305°:	33.5 »

Es sind danach die Ausbeuten in Procenten der Theorie an Ester, der zur Verseifung genügend rein war:

I. 293—306°: 17 pCt.
II. 295—305°: 26 »

II. 27.4 g Isobutenyltricarbonsäureester wurden zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in Alkohol gebracht; nachdem der Alkohol fast vollständig abdestillirt war, sodann mit 100 ccm Benzol versetzt und darauf 18 g Propyljodid zugegeben. Da nach 6stündigem Erhitzen die Reaction noch alkalisch war, wurde durch Titration ermittelt, dass 0.294 g Natrium noch nicht neutralisirt waren. Die Rectification des Esters ergab:

—150°:	20.5 g	260—270°:	6.4 g	über 290°:	2 g
150—250°:	3.6 »	270—280°:	8.0 »		
250—260°:	1.9 »	280—290°:	2.6 »		

Es war danach der nach I. erhaltene Ester überhaupt nicht in nennenswerther Menge entstanden. Da die Hauptmenge als Isobutenyltricarbonsäureester zurückerhalten wurde, gleichwohl aber Jodnatrium in beträchtlicher Menge entstanden war, so glaubten wir bei der Wiederholung des Versuches darauf Rücksicht nehmen zu müssen, ob das Propyljodid in Propylen übergehe. Der Rückflusskühler wurde daher mit einer Waschflasche versehen und daran ein mit Brom gefüllter Kugelapparat geschlossen. Ein Theil des Broms wurde entfärbt, dabei trat in geringen Mengen Bromwasserstoff auf. Bei der Zersetzung des Broms mit kaltem Alkali schied sich eine sehr kleine Quantität eines schweren farblosen Oeles ab, welche zur Analyse nicht ausreichte. Die Untersuchung des Brechungscoëfficienten im Abbé'schen Refractometer ergab bei 19°:

	n = 1.5634	z = 32.5
Propylenbromid » » » :	n = 1.5182	z = 34.8
Brombenzol » » » :	n = 1.5578	z = 32.3

Vergleicht man die Werthe für n und z, so ergiebt sich daraus, dass das Oel Brombenzol war, welches von nicht genügend condensirtem Benzol herrührte; Propylen war also nicht gebildet worden.

III. 114 g Isopropylmalonsäureester (Sdp. 210—220°) wurden mit 12.5 g Natrium (in 130 ccm Alkohol gelöst) und 110 g

α-Bromisobuttersäureester in Reaction gebracht. Die Temperatur steigerte sich, als heiss zusammengegossen war, freiwillig bis zum Sieden des Alkohols, und nach kurzer Zeit war die Reaction von selbst neutral geworden:

Nach dreimaliger Rectification aus dem Luftbad (782 mm, Zincke-sches Thermometer ganz in Dampf) ergab sich folgende Ausbeute:

—140°:	5.4 g	200—205°:	2.7 g	280—290°:	1.7 g
140—150°:	2.2 »	205—210°:	2.0 »	290—295°:	0.7 »
150—160°:	4.2 »	210—215°:	1.5 »	295—300°:	1.5 »
160—165°:	3.0 »	215—220°:	9.2 »	300—305°:	1.4 »
165—170°:	3.5 »	220—225°:	15.7 »	305—310°:	0.8 »
170—175°:	3.6 »	225—230°:	5.9 »	310—315°:	1.1 »
175—180°:	3.9 »	230—235°:	4.1 »	315—320°:	1.0 »
180—185°:	3.4 »	235—240°:	3.2 »	320—325°:	1.8 »
185—190°:	4.0 »	240—250°:	1.4 »	325—330°:	0.6 »
190—195°:	4.5 »	250—260°:	1.0 »	330—335°:	1.0 »
195—200°:	5.0 »	260—270°:	2.1 »	335—340°:	1.0 »
		270—280°:	1.6 »	340—345°:	1.0 »
				über 345°:	1.2 »

IV. 17 g Isopropylmalonsäureester in 60 ccm Aether gelöst, mit 1.8 g Natriumdraht umgesetzt, dann mit 16.3 g Bromisobuttersäureester vier Tage gekocht, reagirte nicht neutral. Die Titration ergab fast die Hälfte des Natriums als nicht neutralisirt. Die Rectification lieferte:

—200°:	15.0 g	220—230°:	2.0 g
200—210°:	2.5 »	230—240°:	1.3 »
210—220°:	2.0 »	240—275°:	3.0 »

Höher siedende Antheile waren überhaupt nicht entstanden.

Aus den sub III und IV gegebenen Zahlen geht hervor, dass die Reaction zwischen Isopropylmalonsäureester und Bromisobuttersäureester nicht zu dem erwarteten dreibasischen Ester führt, sondern dass ein complicirtes Gemenge niedriger und theilweise sehr hochsiedender Oele entsteht.

V. 2.3 g Natrium wurden in 25 ccm Alkohol gelöst, der Alkohol fast ganz abdestillirt und darauf in der Hitze 20.2 g Isopropylmalonsäureester und 19.5 g Bromisobuttersäureester zugegeben. Es trat freiwilliges Sieden ein, und nach dreistündigem Kochen war die Reaction sehr schwach alkalisch. Die Rectification lieferte:

—100°:	1.0 g
100—200°:	6.5 »
200—220°:	8.5 »
220—240°:	2.0 »
240—310°:	3.5 »

Also auch hier kann von einer Darstellung des gewünschten Esters nicht gesprochen werden.

Verseifung.

Die Verseifung des sogenannten Propylisobutenyltricarbonsäureesters (nach I dargestellt) mit alkoholischem Kali lieferte in reichlicher Ausbeute eine in farblosen Warzen krystallisirende dreibasische Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Aether, worin sie leicht löslich ist, unter Kohlensäureentwicklung bei 167—168° schmolz.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gefunden	
C	54.7	51.5	52.0 pCt.
H	6.9	6.9	7.2 »

Als diese Säure längere Zeit auf ihren Zersetzungspunkt erhitzt wurde, entstand eine Substanz, welche aus heissem Wasser, später aus Aether umkrystallisirt, den unscharfen Schmelzpunkt 76—80° zeigte und bei der Analyse Zahlen gab, welche auf die erwartete zweibasische Säure stimmten.

	Ber. für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C	57.4	57.1 pCt.
H	8.5	8.3 »

Da nach dem Schmelzpunkt ein Gemisch von zwei Isomeren vorzuliegen schien, die Trennung aber sehr schwierig war, so wurde der bereits öfter beschriebene Weg eingeschlagen, die beiden Säuren rein zu isoliren, welcher auch zu dem gewünschten Ziele führte:

4 g der Tricarbonsäure wurden einen Tag auf 270° (Barom. 770 mm) erhitzt, das zurückgebliebene ölige Anhydrid destillirt und die zwischen 280—295° und 295—300° übergegangenen Antheile durch andauerndes Kochen mit Wasser in die Säure zurückverwandelt. Letztere wurde in Form farbloser, undeutlicher, federnartig angeordneter Nadeln erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn zwischen 44—52° schmolzen (Analyse II). Eine mit dieser Säure offenbar identische wurde aus dem ursprünglichen Gemisch durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn gewonnen (Schmp. 51—53°, Analyse I),

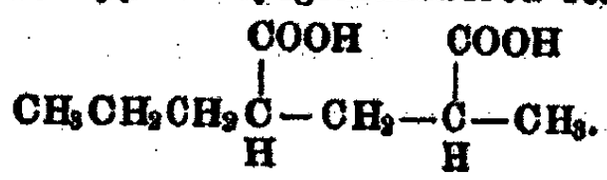
	Ber. für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	57.4	57.0	57.4 pCt.
H	8.5	8.4	8.5 »

Zur Erlangung der erwarteten höher schmelzenden Säure wurde die Tricarbonsäure zunächst so lange, als noch Kohlensäure abgespalten wurde, mit concentrirter Salzsäure erhitzt. Nach dem Verjagen der Salzsäure wurde ein Gemisch vom Schmelzpunkt 66—75° erhalten, dessen Zerlegung durch fractionirte Krystallisation unglaubliche Schwierigkeiten bot. Es wurde daher dieses Gemisch zur Herbeiführung einer Umlagerung mit Salzsäure im Rohr auf 270° erhitzt und sodann aus der Masse durch wiederholtes Umkrystallisiren aus

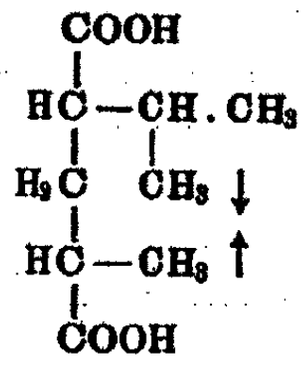
Ligroïn eine in schneeweissen, undeutlich ausgebildeten Aggregaten krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 101—102° erhalten. Dieselbe Säure wurde auch bei der Zerlegung des ursprünglichen Gemisches mit Ligroïn erhalten. Ihre Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C	57.4	57.3 pCt.
H	8.5	8.3 »

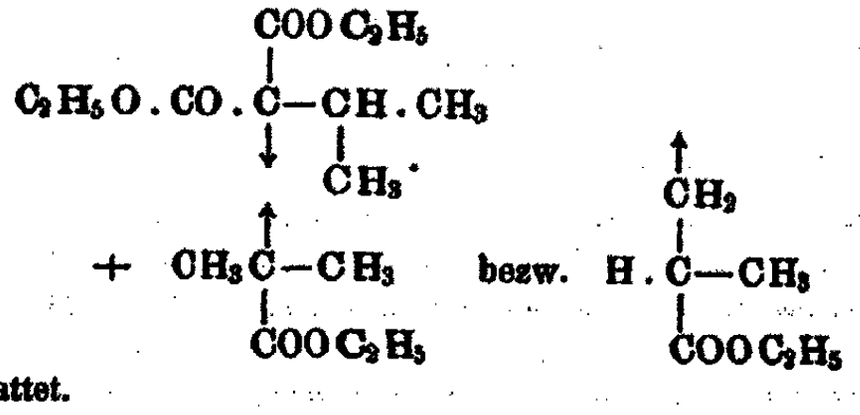
Aus der eben beschriebenen Reaction geht hervor, dass die Säuren ineinander übergeführt werden können. Sie sind daher als geometrisch isomer zu betrachten; in ihren Eigenschaften gleichen sie den früher unter dem Namen Aethyldimethylbernsteinsäuren beschriebenen niedrigen Homologen. Nach den Ausführungen, welche die in diesem Hefte enthaltene Abhandlung über das Leitungsvermögen der Bernsteinsäure und Glutarsäure bringt, müssen wir sie vorläufig als symmetrische Propylmethylglutarsäuren bezeichnen



Dass wir auf dem analogen Wege nicht zur Isopropylmethylglutarsäure



gelangen konnten, zeigt wieder in evidenter Weise den dynamischen Einfluss der beiden Methylgruppen im Sinne der Pfeile, welcher die zur Bildung von Bernsteinsäuren und hier also auch von Glutarsäuren nothwendige Verkettung der Reste der Ausgangsmaterialien:



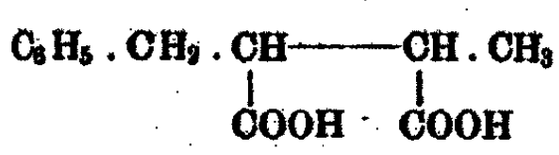
nicht gestattet.

304. C. A. Bischoff und A. von Kuhlberg: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Benzylmethyl- und Benzyldimethylbernsteinsäuren.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die vor Kurzem [1]) geäusserte Vermuthung, dass die damals beschriebene symmetrische Benzylmethylbernsteinsäure



noch ein Gemisch isomerer Säuren sei, hat sich bei der Aufarbeitung grösserer Mengen bestätigt. Wir haben nunmehr zwei geometrisch isomere Säuren isolirt, welche wir analog den Benzyläthylverbindungen durch die Präfixe Para- und Meso- von einander unterscheiden wollen. Zu ihrer Darstellung wurde folgendermaassen verfahren:

77 g des zwischen 220 und 225° unter einem Druck von 15 mm übergegangenen Benzylpropenyltricarbonsäureesters wurden mit 55 g Kaliumhydrat und 150 ccm Alkohol zweieinhalb Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war die Verseifung beendigt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt und die mit Aether ausgezogene rohe Säure 3 Tage mit concentrirter Salzsäure am Kühler gekocht. Nach dem vollständigen Verjagen der Salzsäure blieb eine feste Masse zurück, die mit Wasser öfters ausgekocht wurde. Die verschiedenen Auskochungen lieferten beim Erkalten Krystalle, welche zwischen 123 und 130° schmelzen.

Zur Darstellung der Mesosäure wurden 10 g während 12 Stunden im Oelbade auf 250° erhitzt. Eine kleine Menge festen Destillates schmolz zwischen 107—108° und war das früher schon beschriebene Anhydrid (Schmp. 110°). Durch dieses Erhitzen wurde eine vollständige Anhydrisirung erreicht. Der feste Rückstand zeigte, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmp. 108—110°. 3.8 g des Anhydrides wurden dann mit 65 ccm Wasser anhaltend gekocht. Aus der erkalteten Lösung setzten sich Krystalle ab, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser den constanten Schmp. 138° zeigten.

Die Mesobenzylmethylbernsteinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 655.

Die Analyse ergab die für die Formel berechneten Werthe.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
C	64.9	65.0 pCt.
H	6.3	6.3 »

Die Parasäure wurde erhalten, indem 2 g des oben genannten Gemisches mit 2 ccm concentrirter Salzsäure und 5 ccm Wasser 2 Tage lang im Rohr auf 200—240° erhitzt wurden. Der krystallinisch erstarrte Röhreninhalt war durch eine geringe Menge Farbstoff hellviolett gefärbt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wurden feine Nadeln erhalten, welche bei 159—160° schmolzen.

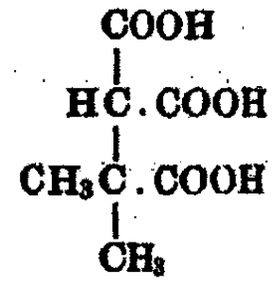
	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
C	64.9	65.1 pCt.
H	6.3	6.5 »

Die beiden Säuren sind in ihren Eigenschaften und in ihrem Leitvermögen den früher beschriebenen Benzyläthylbernsteinsäuren so ähnlich, dass dieselben als wirkliche Bernsteinsäuren angesehen werden müssen.

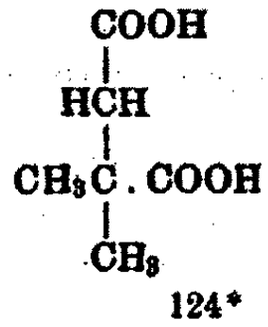
Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumisobutenyltricarbonsäureester hatten wir beobachtet, dass die Ausbeute an hochsiedendem benzylirtem Ester viel geringer war, als bei den anderen benzylsubstituirten dreibasischen Estern. Wir änderten daher die Versuchsbedingungen mehrfach ab und wollen in Kürze die Resultate beschreiben, da dieselben von Bedeutung sind für das Verständniss der merkwürdigen Erscheinungen, welche die Verseifungsproducte boten. Unsere Vermuthung, dass letztere, soweit wir dieselben bei unserer letzten Publication in Händen hatten, noch Gemische waren, wurde wiederum bestätigt, aber zu unserer grossen Ueberraschung konnten wir aus den krystallinischen Antheilen allein bis jetzt sieben Säuren isoliren, während noch beträchtliche Mengen öliger Antheile nicht aufgearbeitet sind. Es ist dies die eigenartigste Reaction, welcher wir bis jetzt in der Bernsteinsäuregruppe begegnet sind.

Die genannten gut krystallisirenden Säuren sind nach dem Ergebniss der seitherigen Untersuchung:

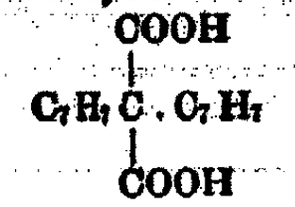
I. Isobutenyltricarbonsäure.



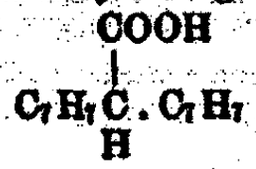
II. as. Dimethylbernsteinsäure.



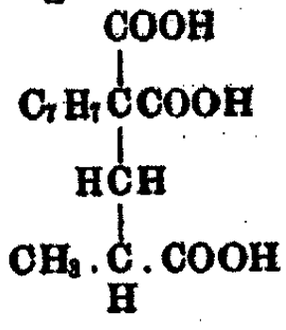
III. Dibenzylmalonsäure.



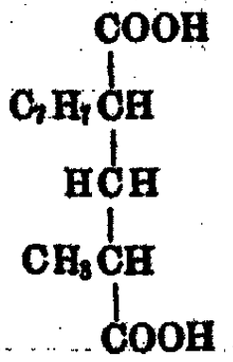
IV. Dibenzylessigsäure.



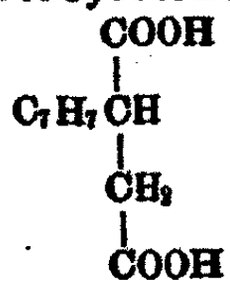
V. Benzylmethylcarboxyglutarsäure.



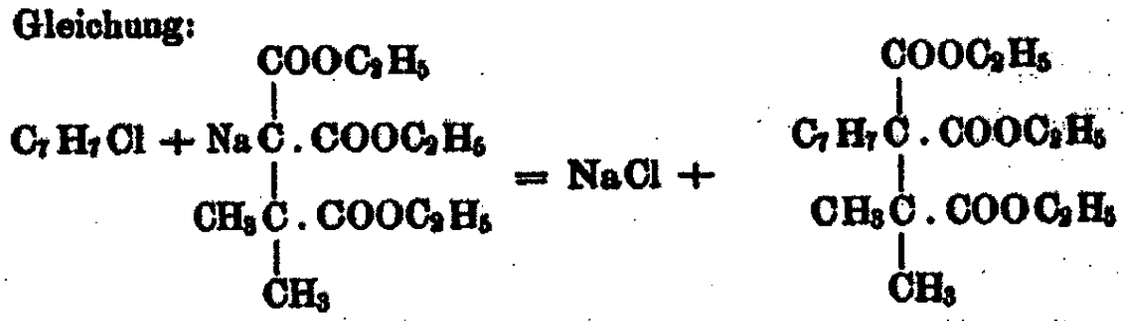
VI. Benzylmethylglutarsäure.



VII. Benzylbernsteinsäure.



Würde der Process normal verlaufen sein, so hätte sich nach der Gleichung:



ein dreibasischer Ester bilden müssen, welcher bei normaler Verseifung die früher erwarteten Benzylisobutenyltricarbonsäure und Benzyldimethylbernsteinsäure hätte liefern müssen.

Die früher[1]) genannten 50 g Ester vom Siedepunkt 210—240° wurden mit 38.5 g Kaliumhydrat und 320 ccm Alkohol verseift.

Nach 7 Stunden war der Process beendigt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Schwefelsäure zersetzt und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 655.

ölige Masse, welche zwei Stunden lang im Wasserdampfstrom destillirt wurde. Hierbei gingen Spuren eines schwach sauren Oeles über, die nicht näher untersucht werden konnten (Metacrylsäure?). Das zurückgebliebene Oel wurde mit Wasser unter Druck im Wasserbade ausgekocht. Nach 5 Stunden wurde das Wasser decantirt und gab als erste Ausscheidung eine geringe Menge einer krystallinischen Säure, welche zwischen 153 und 155° schmolz und beim stärkeren Erhitzen keine Kohlensäure abgab. Da der geringen Menge wegen von einer weiteren Reinigung der farblosen Krystalle abgesehen werden musste, bestimmten wir das Leitvermögen und die quantitative Zusammensetzung und erfuhren dadurch, dass

VII. Benzylbernsteinsäure

vorlag.

	Berechnet	Gefunden
C	63.5	63.3 pCt.
H	5.8	5.9 »

Die Mutterlaugen lieferten schön krystallinische Fractionen, welche zwischen 124 und 132° schmolzen, aber trotz vieler Versuche nicht in Präparate von constantem Schmelzpunkt zu zerlegen waren. Wir suchten nun die bei der Verseifung primär entstehenden dreibasischen Säuren zu isoliren und stellten uns zu diesem Behuf grössere Mengen des Esters dar.

A) Aus 137 g Isobutenyltricarbonsäureester (Sdp. 275—278° C.), 11.5 g Natrium und 63.5 g Benzylchlorid, welche bei mässiger Wärme zusammengebracht worden waren, wurden erhalten nach dreimaliger Rectification bei 18 mm

— 90° : 11 g	115—165° : 51 g	185—200° : 10 g
90—115° : 15 g	165—185° : 25 g	200—230° : 20 g.

Die Rectification der bis 115° übergegangenen Antheile an der Luft ergab keine niedriger siedenden Antheile. Das Thermometer stieg rasch auf 180° und bis 190° ging die Hauptmenge über.

Da wir glaubten nach Methacrylsäure- oder Aethoxyisobuttersäureester suchen zu müssen, so suchten wir bei einer neuen Darstellung die niedriger siedenden Antheile durch Verwendung eines Wasserkühlers und Destilliren an der Luft sorgfältig zu gewinnen, erhielten aber auch hier nichts unterhalb 175°.

Um zu erfahren, ob die Anwesenheit von Alkohol bei der Reaction eine Rolle spielt, destillirten wir von der Lösung von 2.3 g Natrium in 55 ccm Alkohol die Hälfte des letzteren ab, gaben dann 27.4 g Isobutenyltricarbonsäureester zur heissen Natriumäthylatlösung und gleich darauf 12.5 g Benzylchlorid. Nach dreieinhalbstündigem Kochen war neutrale Reaction eingetreten.

Ausbeute:

B) 22 mm; —130°: 8 g; —200°: 12 g; —222°: 9 g.

Als die gleichen Mengen Natrium und Isobutenyltricarbonsäureester in Benzol gelöst mit Benzylchlorid erhitzt wurden, war auch nach 20stündigem Erhitzen am Kühler noch stark alkalische Reaction zu bemerken. Da der analoge Versuch bei der Aethylirung des genannten Esters im Autoclaven bei 180—200° kein günstiges Resultat ergeben hatte, wurde hiervon Abstand genommen.

Wir liessen nunmehr die heisse Lösung von 57 g Isobutenyltricarbonsäureester und 4.7 g Natrium in 50 ccm Alkohol zu auf 100° vorgewärmtem Benzylchlorid (37 g) fliessen. Nach zwei Stunden war die Reaction neutral.

Ausbeute:

C) 11.5 mm; —150°: 17 g; 150—205°: 26 g; 205—222°: 21 g.

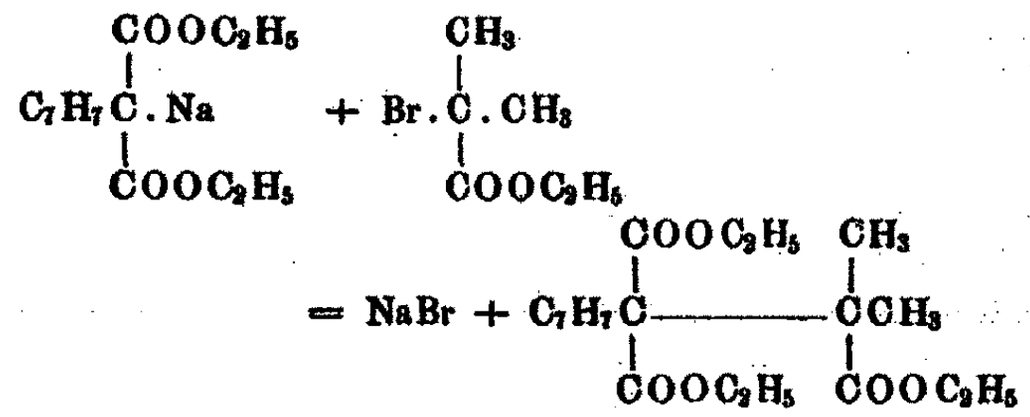
Die Wiederholung dieses Versuches mit etwas grösserer Menge ergab:

Verwendet: 82.2 g Isobutenyltricarbonsäureester, 6.9 g Natrium, 90 ccm Alkohol, 58 g Benzylchlorid.

Ausbeute:

D) 23 mm; —135°: 40 g, 190—200°: 7 g
135—175°: 16 g, 200—225°: 11.5 g
175—190°: 24 g, 225—235°: 20.5 g.

Der nach folgender Gleichung erwartete Process:



wurde durch Zusammenbringen der Componenten in Benzollösung nicht erreicht. Dagegen ergab ein Versuch in alkoholischer Lösung, bei welchem 25 g Benzylmalonsäureester (Siedepunkt 175—190° bei 25 mm), 2.3 g Natrium, 50 ccm Alkohol und 19.5 g Bromisobuttersäureester verarbeitet wurden und wobei wie oben die Hälfte des Alkohols vor dem Zusatz des gebromten Esters abdestillirt worden war, nach sechsstündigem Kochen neutrale Reaction und folgende Ausbeute:

E) 23 mm; —130°: 6.3 g; 130—200°: 8.3 g; 200—210°: 14 g.

Die Ausbeute an oberhalb 200° siedenden Oelen ist auf 23 g Natrium umgerechnet die folgende:

A: 18 mm; 200—230°: 40 g
B: 22 mm; 200—222°: 90 g
C: 11.5 mm; 205—222°: 103 g
D: 23 mm; 200—235°: 107 g
E: 23 mm; 200—210°: 140 g
F: 28.5 mm; 200—240°: 415 g

Letztere Ausbeute war erzielt worden, als alle Ingredienzien in concentrirter alkoholischer Lösung möglichst heiss zusammgebracht wurden [1]).

Verseifung.

20.5 g Ester, Sdp. 225—235° D wurden durch 7stündiges Kochen mit 14 g Kaliumhydrat und 100 ccm Alkohol verseift.

Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde die nothwendige Menge concentrirter Salzsäure zur wässerigen Lösung in drei Partien zugesetzt und jedesmal die ausgeschiedene Säure durch wiederholte Ausschüttelung mit Aether isolirt. Die erste Partie gab nach dem Abdestilliren des Aethers einen theilweise festen Rückstand I; die zweite Oele II, die dritte wenig Oel mit reichlichen Krystallen, III. Diese lösten sich leicht in Wasser, schwer in Ligroïn und Benzol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden Antheile erhalten, welche einen constanten Schmelzpunkt bei 178° C. zeigten. Bei dieser Temperatur trat gleichzeitig stürmische Kohlensäureentwicklung auf. Diese in farblosen Blättchen krystallisirende Säure ist nach ihrem Spaltungsproduct als

V. Benzylmethylcarboxyglutarsäure

zu bezeichnen. Die Analyse wurde schon mitgetheilt [2]).

Als diese Säure im Oelbad längere Zeit auf ihre Zersetzungstemperatur erhitzt wurde, verblieb ein Rückstand, welcher sich in Wasser schwer löste. Aus der heissen Lösung schied sich ein in Nadeln krystallisirender Körper ab, welcher zwischen 123 und 130° schmolz. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wurden farblose glänzende Blättchen als erste Ausscheidung gewonnen, welche einen constanten Schmelzpunkt zwischen 128 und 130° C. besassen.

Die Analyse und die Bestimmung des Leitvermögens erwiesen diese Säure als

VI. Benzylmethylglutarsäure:

	Berechnet	Gefunden
C	66.1	66.3 pCt.
H	6.8	6.9 »

[1]) Die Originalzahlen vergl. diese Berichte XXIII, 655.
[2]) Diese Berichte XXIII, 656.

In den Mutterlaugen scheint noch eine zweite Säure vorhanden zu sein, welche wir aber bis jetzt noch nicht isolirt haben. Die oben genannte II. Partie wurde in Alkohol gelöst, worin sie sehr leicht löslich war. Beim Verdunsten erschienen zuerst Krystalle vom Schmelzpunkt 85—87°, welche durch ihre Leichtlöslichkeit in Ligroïn, Aether, Alkohol, ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, ihre Fähigkeit ohne Zersetzung zu destilliren und durch die Analyse als

IV. Dibenzylessigsäure

erkannt wurden.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$	Gefunden
C	80.0	79.1 pCt.
H	6.7	6.7 «

Die sub A beschriebenen Ester wurden, wie oben angegeben, verseift.

Aus der Fraction 200—230° wurden im III. Aetherauszug 8 g fester Säure gewonnen. Letztere lieferten beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, die zwischen 147—149° unter Kohlensäureentwickelung schmolzen und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform beibehielten.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche beweisen, dass in dieser Substanz ein Benzylradical nicht enthalten sein konnte. Die Zusammensetzung der Säure und ihre Eigenschaften kommen denen der

I. Isobutenyltricarbonsäure

so nahe, dass wir sie als mit dieser identisch betrachten.

	Berechnet	Gefunden	
C	44.2	45.2	45.2 pCt.
H	5.3	5.4	5.5 «

Den Schmelzpunkt dieser Säure giebt Barnstein[1]) auf 120° an. Vielleicht schmolz unsere Säure deswegen höher, weil ihr noch eine kleine Menge einer benzylsubstituirten Säure beigemengt war, woraus sich auch der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt erklären würde. Nach der Abspaltung der Kohlensäure wurde die bekannte

II. asymm. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 140°

erhalten, welche mit den auf anderen Wegen dargestellten Präparaten die vollständigste Uebereinstimmung zeigte.

Die soeben erwähnte Beimengung einer benzylirten Säure hat sich in sofern bestätigt, als aus den schwerer löslichen Antheilen durch häufiges Umkrystallisiren eine weitere Säure vom Schmelzpunkt 165° gewonnen wurde, die beim Erhitzen ebenfalls Kohlensäure abgab und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 242, 129.

bei einem näheren Studium ihrer Eigenschaften und namentlich durch ihre Ueberführung in Dibenzylessigsäure als

III. Dibenzylmalonsäure

erkannt werden konnte. Als die Substanz mit der von dem Einen[1]) von uns beschriebenen Dibenzylmalonsäure verglichen wurde, zeigte sich vollständige Uebereinstimmung. Der Schmelzpunkt der reinen Präparate liegt bei raschem Erhitzen nicht, wie dort angegeben, bei 163°, sondern, wie auch schon von anderer Seite[2]) mitgetheilt wurde, bei 171°.

Die Aufarbeitung der übrigen Extractionen und der niedriger siedenden Fractionen (165 — 200°) führte zu denselben Säuren. In letzteren ist namentlich die Dibenzylessigsäure und asymm. Dimethylbernsteinsäure in reichlicher Menge vorhanden, so dass der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass nicht die Verseifung, sondern der Bildungsprocess der Ester selbst der Vorgang ist, bei welchem die relativ grosse Zahl von Reactionsproducten entstehen. Was nun die Deutung dieses Processes im Sinne der »dynamischen Hypothese« anbelangt, so muss gleich hier betont werden, dass wir vorläufig noch nicht im Stande sind, über das Schicksal des die beiden Methylgruppen enthaltenden Restes Rechenschaft zu geben. Es wird dies erst möglich sein, wenn auf die gasförmigen und niedriger siedenden Antheile bei Bereitung grösserer Mengen Rücksicht genommen wird. Zweifellos wird bei der Reaction der als Ausgangsmaterial verwendete Isobutenyltricarbonsäureester, welcher so gereinigt war, dass derselbe unmöglich mehr Malonsäureester enthalten konnte, gesprengt:

A) $H . C(COOC_2H_5)_2$

B) $CH_3 . C(COOC_2H_5)_2 . CH_3$

Der Rest A giebt dann mit Benzylchlorid: Dibenzylmalonsäureester, als deren Verseifungsproducte bekanntlich Dibenzylmalonsäure III und Dibenzylessigsäure IV auftreten. Tritt nur ein Benzyl ein und lagert sich ein zweiter Rest A an, so entsteht Benzylacetylentetracarbonsäureester:

$$C_7H_7 . C(COOC_2H_5)_2 . H . C(COOC_2H_5)_2$$

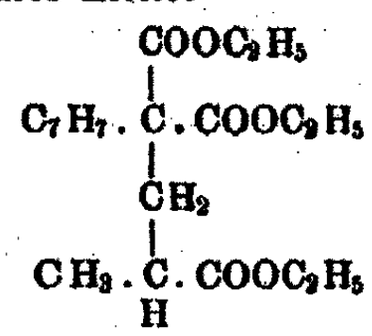
[1]) C. A. Bischoff und Siebert, Ann. Chem. Pharm. 239, 101.

[2]) Vgl. J. C. A. Simon Thomas, Recueil des trav. chim. des Pays Bas VI, 89.

Aus letzterem haben früher schon Baeyer und Perkin die Benzylbernsteinsäure VII dargestellt.

Da viel Benzylchlorid unzersetzt bleibt, ist die Regeneration von Isobutenyltricarbonsäureester aus seiner Natriumverbindung nicht schwer zu verstehen. Letztere liefert dann die Isobutenyltricarbonsäure I und asymm. Dimethylbernsteinsäure II.

Um die Bildung der Benzylmethylglutarsäure VI und der dreibasischen Säure resp. ihres Esters:



zu verstehen, muss angenommen werden, dass der Process, welchen der Eine von uns kürzlich [1]) für die Bildung der Dimethylglutarsäure aufstellte, nicht nur bei der Einwirkung von Bromisobuttersäureester, sondern auch bei dem Versuch, Alkyle oder Benzyle in den Isobutenyltricarbonsäureester einzuführen, statt hat, wodurch die dynamische Wirkung der »stossenden« Gruppen ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

---

305. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber das Leitvermögen der substituirten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

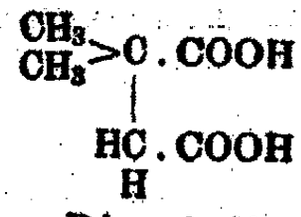
Unsere Versuche, durch die Bestimmung der Leitfähigkeit der substituirten Bernsteinsäuren Aufschlüsse über die Constitution dieser Säuren zu erhalten, haben wir fortgesetzt und hierbei auch einzelne Säuren der Glutarsäurereihe berücksichtigt. Dadurch wird die Reihe weiter vervollständigt. Hr. Zelinsky in Odessa hatte die Freundlichkeit uns einige seiner auf anderen Wegen gewonnenen substituirten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren zu senden, welche mit den von uns dargestellten in Bezug auf die Leitfähigkeit übereinstimmten. Eine

---

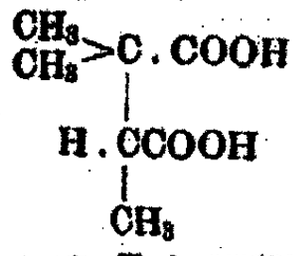
[1]) Diese Berichte XXIII, 1464.

weitere Bestätigung der von uns ermittelten Werthe hat sich ergeben durch die soeben publicirten Bestimmungen von H. G. Bethmann [1]).

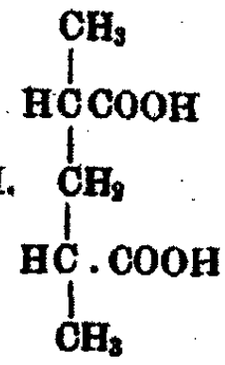
Wir geben zunächst unser Beobachtungsmaterial und bemerken über die Herkunft der Säuren Folgendes:

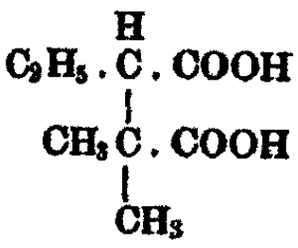
Tab. I.  Darstellung: diese Berichte XXIII, 637.

as. Dimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 140°.

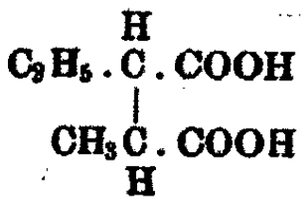
Tab. II.  Darstellung: loc. cit. S. 649.

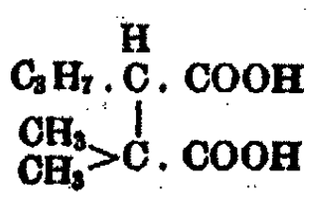
sogenannte Trimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 105°.

Tab. III.  sym. Dimethylglutarsäure, Schmelzpunkt 99—101°. Dargestellt aus Methylmalonsäureester und Methylenjodid: diese Berichte XXIII, 1464.

Tab. IV.  sogenannte *H*-Aethyldimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 105°. Darstellung: loc. cit. S. 652.

Tab. V. — sogenannte *N*-Aethyldimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 62°. Darstellung: ibid.

Tab. VI.  sym. Mesoäthylmethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 88°. Darstellung: loc. cit. S. 647.

Tab. VII.  sogenannte *H*-Propyldimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 101—102°, vgl. die in diesem Heft erscheinende Abhandlung von C. A. Bischoff und A. Tigerstedt.

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie V, 385.

Tab. VIII.	—	sogenannte *N*-Propyldimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 51—53°, vgl. ibid.
Tab. IX.	$C_7H_7 . \underset{H}{C} . COOH$ $\quad\quad\quad

Tab. II. Trimethylbernsteinsäure, Schmp. 105°.

v	μ	100 m	100 k
32	14.31	4.08	0.0054
64	19.94	5.68	0.0054
128	27.86	7.94	0.0054
256	38.20	10.9	0.0052
512	52.19	14.87	0.0051

$\mu_\infty = 351$
K = 0.0054.

Tab. III. sym. Dimethylglutarsäure, Schmp. 99—101°.

μ	100 m	100 k
14.37	4.09	0.0055
20.03	5.71	0.0054
28.03	7.99	0.0054
38.53	10.98	0.0053
52.30	14.90	0.0052

$\mu_\infty = 351$
K = 0.0054.

Tab. IV. *H*-Aethyldimethylbernsteinsäure, Schmp. 105°.

v	μ	100 m	100 k
32	14.86	4.23	0.0059
64	20.99	5.98	0.0059
128	28.85	8.22	0.0058
256	39.67	11.30	0.0056
512	54.03	15.4	0.0055

$\mu_\infty = 351$
K = 0.0059.

Tab. V. *N*-Aethylmethylbernsteinsäure, Schmp. 62°.

μ	100 m	100 k
14.66	4.18	0.0057
20.50	5.84	0.0057
28.46	8.11	0.0056
39.13	11.15	0.0055
53.51	15.25	0.0054

$\mu_\infty = 351$
K = 0.0057.

Tab. VI. s. Mesoäthylmethylbernsteinsäure, Schmp. 88°.

v	μ	100 m	100 k
32	27.09	7.70	0.0201
64	37.77	10.73	0.0202
128	52.04	14.78	0.0200
256	71.17	20.22	0.0200
512	95.26	27.06	0.0196

$\mu_\infty = 352$
K = 0.0201.

Tab. VII. *H*-Propyldimethylbernsteinsäure, Schmp. 101—102°.

v	μ	100 m	100 k
32	14.82	4.23	0.0059
64	20.89	5.97	0.0059
128	28.57	8.16	0.0057
256	39.49	11.28	0.0056
512	53.80	15.37	0.0055

$\mu_\infty = 350$
K = 0.0059.

Tab. VIII. *N*-Propyldimethylbernsteinsäure, Schmp. 51—53°.

μ	100 m	100 k
—	—	—
19.98	5.71	0.0054
27.76	7.93	0.0053
38.17	10.91	0.0052
52.21	14.92	0.0051

$\mu_\infty = 350$
K = 0.0054.

Tab. IX. Benzylbernsteinsäure, Schmp. 161°.

v	μ	100 m	100 k
32	—	—	—
64	25.62	7.30	0.00898
128	35.91	10.23	0.00910
256	49.57	14.12	0.00907
512	67.50	19.23	0.00894

$\mu_\infty = 351$
K = 0.00905.

Tab. X. *m*-Benzylmethylbernsteinsäure, Schmp. 137—138°.

v	μ	100 m	100 k
32	29.65	8.47	0.0245
64	41.35	11.81	0.0247
128	57.16	16.33	0.0249
256	77.46	22.13	0.0246
512	103.4	29.54	0.0242

$\mu_\infty = 350$
K = 0.0247.

Tab. XI. *p*-Benzylmethylbernsteinsäure, Schmp. 159—160°.

μ	100 m	100 k
27.76	7.93	0.0214
38.93	11.12	0.0218
53.94	15.41	0.0219
73.66	21.00	0.0219
99.09	28.31	0.0218

$\mu_\infty = 350$
K = 0.0219.

Tab. XII. Benzyldimethylbernsteinsäure, Schmp. 128—130°.

v	μ	100 m	100 k
32	14.53	4.15	0.0056
64	20.80	5.94	0.0059
128	29.11	8.32	0.0059
256	40.63	11.61	0.0059
512	55.71	15.92	0.0059

$\mu_\infty = 350$
K = 0.0059.

Tab. XIII. s. Mesobenzyläthylbernsteinsäure, Schmp. 122°.

μ	100 m	100 k
38.00	10.86	0.0413
52.58	15.02	0.0415
71.67	20.48	0.0412
96.59	27.60	0.0411
126.9	36.26	0.0403

$\mu_\infty = 350$
K = 0.0414.

Stellt man mit Hinzuziehung der früher[1]) von uns gegebenen Uebersicht diese auf dieselbe Methode erhaltenen Bernsteinsäuren nach dem Leitungsvermögen zusammen, so ergiebt sich folgendes Bild:

	Schmp.	K
1. Trimethylbernsteinsäure	105°	0.0054 (0.00505—0.00543 Bader)[2])
2. N-Propyldimethylbernsteinsäure . .	51—53°	0.0054
3. N-Aethyldimethylbernsteinsäure . .	62°	0.0057
4. H-Aethyldimethylbernsteinsäure .	105°	0.0059

[1]) Diese Berichte XXII, 1821
[2]) Diese Berichte XXIII, 1613.

5. H-Propyldimethylbernsteinsäure		101—102°	0.0059
6. Benzyldimethylbernsteinsäure		128—130°	9.0059
7. Bernsteinsäure		180°	0.00665 (Ostwald)
8. as. Dimethylbernsteinsäure		140°	0.0080 (0.0082 Bethmann)
9. Aethylbernsteinsäure		98°	0.0083 (0.0086 Bethmann)
10. Methylbernsteinsäure		112°	0.0086 (Ostwald)
11. Benzylbernsteinsäure		161°	0.00905
12. Antidimethylbernsteinsäure		120°	0.0122
13. Paradimethylbernsteinsäure		194°	0.0190 (0.0204 Bethmann) [1]
14. Mesoäthylmethylbernsteinsäure		88°	0.0201 (0.0198 Bethmann) [2]
15. Paraäthylmethylbernsteinsäure		168.5°	0.0206 (0.0210 Bethmann)
16. Parabenzylmethylbernsteinsäure		159—160°	0.0219
17. Paradiäthylbernsteinsäure		192°	0.0245
18. Mesobenzylmethylbernsteinsäure		137—138°	0.0247
19. Parabenzyläthylbernsteinsäure		154°	0.0262
20. Tetramethylbernsteinsäure		190—192°	0.0314 (Bethmann)
21. Antidiäthylbernsteinsäure		128°	0.0343
22. Mesobenzyläthylbernsteinsäure		123°	0.0414

Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass alle trisubstituirten Bernsteinsäuren schlechter als die Muttersubstanz leiten und bei ihnen die Unterschiede am geringsten sind. Auf die Bernsteinsäure folgt unmittelbar die as. Dimethylbernsteinsäure, welche mit den trisubstituirten das gemeinschaftlich hat, dass ein Kohlenstoffatom quaternär ist. Dann reihen sich sämmtliche Monosubstitutionsproducte unmittelbar aneinander an. Zwischen die symmetrisch-disubstituirten tritt No. 20, die Tetramethylbernsteinsäure. Die Unterschiede in Bezug auf die geometrisch Isomeren sind die folgenden:

Dimethyl-	: Anti	< Para	: 0.0068
Diäthyl-	: Anti	> Para	: 0.0098
Aethylmethyl-	: Meso	< Para	: 0.0005 (0.0012 Bethmann).

---

[1] Da kein Schmelzpunkt angegeben ist, wissen wir nicht, wie rein das Präparat war.

[2] Zelinsky's Präparat Schmp. 84°. Dasselbe dürfte reiner sein als das unsrige, da der von uns etwas höher gefundene Schmelzpunkt darauf hindeutet, dass noch eine Spur Parasäure beigemengt ist.

Benzylmethyl- : Meso < Para : 0.0028
Benzyläthyl- : Meso > Para : 0.0152
Dioxy-[1]) : Anti < Para : 0.037

Bei Diäthyl- und Benzyläthylbernsteinsäure leitet demnach die schwerlösliche hochschmelzende schlechter, bei den anderen die niedriger schmelzende, leichter lösliche.

An anderer Stelle hat der Eine von uns (C. A. Bischoff) schon darauf hingewiesen, dass die beschriebenen trisubstituirten Bernsteinsäuren möglicherweise disubstituirte Glutarsäuren seien. Dem Leitvermögen nach ordnen sich dieselben folgendermaassen in die Glutarsäurereihe ein:

	Schmp.	K
1. Trimethylglutarsäure (V. Meyer u. K. Auwers)	97°	0.00852 (Bethmann).
2. Glutarsäure	97.5°	0.00475 (Ostwald).
3. α-sym.-Dimethylglutarsäure (Zelinsky) .	126—127°	0.0053 (Bethmann).
β-sym.-Dimethylglutarsäure (Zelinsky) .	102—103°	0.0055 (Bethmann).
Dimethylglutarsäure (Bischoff) . . . . (Tab. III).	99—101°	0.0054
Trimethylbernsteinsäure (Bischoff) . . . (Tab. II).	105°	0.0054
4. α-Methylglutarsäure (Stohmann?) . . .	76°	0.0054 (Bethmann).
5. N-Propyldimethylbernsteinsäure = Mesopropylmethylglutarsäure (?) . . . . . (Tab. VIII).	51—53°	0.0054
6. α-sym.-Diäthylglutarsäure (Zelinsky) . .	113—114°	0.0055 (Bethmann).
7. N-Aethyldimethylbernsteinsäure = Mesoäthylmethylglutarsäure (?) . . . . . (Tab. V).	62°	0.0057
8. H-Aethyldimethylbernsteinsäure = Paraäthylmethylglutarsäure (?) . . . . . (Tab. IV).	105°	0.0059
9. H-Propyldimethylbernsteinsäure = Parapropylmethylglutarsäure (?) . . . . . (Tab. VII).	101—102°	0.0059
10. Benzyldimethylbernsteinsäure = Benzylmethylglutarsäure (?) . . . . . (Tab. XII).	128—130°	0.0059

[1]) Diese Berichte XXII, 1821.

In dieser Reihe sind die Veränderungen, welche K erleidet, durch den Eintritt der verschiedensten Gruppen so gering, dass Schlüsse auf die Constitution der Säuren kaum gerechtfertigt erscheinen. Aus No. 3 geht übrigens hervor, was wir auch früher schon fanden, dass die Bestimmung des Schmelzpunktes ein schärferes Kriterium für die Reinheit der isomeren Substanzen darstellt als die des Leitvermögens. Auffallend ist, dass die von V. Meyer und K. Auwers schliesslich als Trimethylglutarsäure bezeichnete Substanz soweit aus der Reihe herausfällt, dass dieselbe nach dem Werth K zwischen Adipinsäure und Dimethyladipinsäure zu stehen kommt.

Adipinsäure	0.00371
Trimethylglutarsäure .	0.00352
Dimethyladipinsäure .	0.00348

Die Herren V. Meyer und K. Auwers haben bekanntlich ihre früher geäusserte Ansicht, die Säure sei eine Dimethyladipinsäure, später wegen des Verhaltens der Substanz zu Brom dahin geändert, dass sie dieselbe für eine Glutarsäure erklären.

Wie die Verhältnisse jetzt liegen, müssen wir die Auffassung der trisubstituirten Bernsteinsäuren als disubstituirte Glutarsäuren bei den weiteren Studien im Auge behalten. Jedenfalls hat die Bestimmung des Leitvermögens zu Gunsten der kürzlich[1]) gegebenen Erklärung entschieden, dass die aus substituirten Malonsäureestern durch Combination mit Bromisobuttersäureester erhaltenen Säuren einer Reihe angehören und geometrisch (dynamisch) isomer sind.

Die Verwendung des mitgetheilten Zahlenmateriales zu Speculationen über die räumliche Configuration der geometrisch isomeren Säuren behalten wir uns vor und werden dieselbe bringen, sobald unsere Versuche, die Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen in optisch active Derivate zu zerlegen, abgeschlossen sind. Die Ausführung dieser Versuche ergab bis jetzt negative Resultate. Nur in Bezug auf die Morphinsalze zeigen die beiden Diäthylbernsteinsäuren so beträchtliche Unterschiede, dass mit Hülfe derselben die Zerlegung, wenn sie überhaupt erreichbar ist, gelingen muss. Wir haben zwar schon Antheile isolirt, welche die Polarisationsebene ablenken, aber eine Mittheilung hierüber zu machen, müssen wir uns so lange versagen, bis die Darstellung grösserer Mengen jeden Zweifel an der Reinheit der Spaltungssäuren ausschliesst.

In Bezug auf die Speculationen des Hrn. Bethmann können wir zunächst mit Freude constatiren, dass derselbe auf dem von ihm eingeschlagenen Weg zu dem Satz gekommen ist[2]):

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 630.

[2]) p. 410.

»In der Bernsteinsäure findet durch Eintritt von Methyl etc. Annäherung der Carboxyle aneinander statt.«

Man vergleiche hierzu die von dem Einen von uns (C. A. Bischoff)[1]) mitgetheilten Ueberlegungen über die Anhydridbildung besagter Säuren.

Dagegen wird sich später Gelegenheit geben, die Behauptung Bethmann's, dass die Frage: »ob in der Bernsteinsäure beide Tetraëder gegeneinander frei drehbar seien, unbedingt verneint werden müsse«, einer Kritik zu unterziehen. Es fehlt leider noch immer eine befriedigende Erklärung für die Umlagerung der geometrisch isomeren gesättigten Säuren. Die von dem Einen von uns früher schon als wenig wahrscheinlich bezeichnete Hypothese[2]) muss jedenfalls ganz fallen gelassen werden, da die l. c. S. 2108 angekündigten Versuche gegen dieselbe entschieden haben. Andere Speculationen sollen zunächst durch das Experiment geprüft werden.

---

306. P. Walden und A. Kernbaum: Ueber die Isomerieverhältnisse in der Stilbengruppe.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die beiden Paradinitrostilbene.

Nachdem durch Hrn. Prof. Dr. Bischoff[3]) für das *o*-Dinitrostilben der Beweis erbracht war, dass es analog der Fumar- und Maleïnsäure in zwei Isomeren existirt, haben wir auf seine Veranlassung hin auch das *p*-Dinitrostilben in dieser Richtung einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Das *p*-Dinitrostilben wurde durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf *p*-Nitrobenzylchlorid dargestellt, wie dies schon Strakosch[4]) und Elbs[5]) gethan. Da nach der Wislicenus'schen Anschauung die Wärmestösse die Entstehung der einen der möglichen

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 622.
[2]) Diese Berichte XXI, 2107.
[3]) Diese Berichte XXI, 2071.
[4]) Diese Berichte VI, 328.
[5]) Journ. für prakt. Chem. 34, 343—347.

Configurationen begünstigen sollen, so haben wir, um die Ausbeute festzustellen, die Reaction folgendermaassen durchgeführt:

I. heisse alkoholische Lösung von *p*-Nitrobenzylchlorid und Kaliumhydrat zusammengemischt.
II. Kalt zusammengemischt, später erwärmt.
III. Die Gemische in der Kälte stehen gelassen. Die beste Ausbeute erwies sich nach dem Verfahren No. II, so dass dieses auch bei der weiteren Darstellung beibehalten wurde.

Darstellung.

50 g *p*-Nitrobenzylchlorid vom Schmelzpunkt 74° wurden in 150 g 98 procentigem Alkohol in der Wärme gelöst und dann mit einer Lösung von 17.5 g Kaliumhydrat (gelöst in 15 g Wasser und 60 g Alkohol) kalt und langsam versetzt; nach der Zugabe der ersten Tropfen färbte sich die Lösung zuerst grün, dann blauroth und schliesslich gelb. Aus der zuletzt röthlichbraunen Lösung schieden sich gelbliche Krystalle aus. Die Wärmeentwickelung war nur dann bedeutend, wenn man zu rasch und zu viel der alkoholischen Kalilösung zugab; die Temperatur stieg von selbst bis 70°.

Nachdem die Masse vollständig erkaltet war, wurden die Krystalle abgesogen und zuerst mit heissem Wasser (zur Fortschaffung des Chlorkaliums) und dann mit warmem verdünntem Alkohol so lange gewaschen, bis die Lösung nur sehr schwach gelb gefärbt wurde und der Rückstand keine Chlorreaction mehr gab. Der getrocknete Rückstand zeigte bei der Schmelzpunktbestimmung sehr wechselnde Temperaturintervalle (236—279°). Ausbeute erhalten 36 g.

Nach der Theorie müssten 50 g geben 39.38 g, folglich 91 pCt. — und bei der Darstellung mehrerer Proben wurde erhalten 85 bis 90 pCt. der theoretischen Menge.

Durch verschiedene Versuche kamen wir zum Resultat, dass es am besten sei, die Ausziehung der niedrig schmelzenden Theile durch Aceton zu erreichen. Das höher schmelzende *p*-Dinitrostilben wurde zuerst aus Eisessig oder Aceton und zuletzt aus Nitrobenzol umkrystallisirt und daraus in hellgelben nadelförmigen Krystallen, die zwischen 280—285° schmolzen, erhalten, welche die folgenden analytischen Resultate gaben:

I. 0.2000 g Substanz gaben 0.0701 g Wasser und 0.4570 g Kohlensäure.
II. 0.1520 g Substanz gaben 0.0522 g Wasser und 0.3471 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	
C	62.22	62.31	62.27	pCt.
H	3.71	3.89	3.81	»
N	10.37	—	—	»

Von den niedrig schmelzenden Theilen konnte bis jetzt nur sehr wenig mit engerem Schmelzpunktintervall erhalten werden, und zwar wurde die eine Fraction zuletzt aus Chloroform umkrystallisirt und schmolz von 210—216° und die zweite aus Benzol und schmolz von 165—174°.

Die aus Chloroform umkrystallisirten, stark röthlichgelben Krystalle vom Schmelzpunkt 210—216° ergaben folgende analytischen Resultate:

I. 0.1468 g Substanz gaben 0.0430 g Wasser und 0.3360 g Kohlensäure.
II. 0.1603 g Substanz gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff; Barom. 762; t = 21°.
III. 0.1582 g Substanz gaben 0.0473 g Wasser und 0.3624 g Kohlensäure.

	Theorie	Gefunden I.	II.	III.	
C	62.22	62.42	—	62.47	pCt.
H	3.71	3.25	—	3.32	»
N	10.37	—	10.20	—	»

Die zweite aus Benzol umkrystallisirte Fraction vom Schmelzpunkt 165—174° ergab glänzende hellgelbe Blättchen, erwies sich ebenfalls als ein sauerstoffhaltiger Körper, die Analyse aber ergab Resultate, welche darauf deuteten, dass ein sauerstoffreicherer Körper dem *p*-Dinitrostilben beigemengt war.

Löslichkeit:

Das hoch schmelzende *p*-Dinitrostilben ist gut löslich: in heissem Eisessig, Nitrobenzol, Anilin, Aceton, Phenol, Valeriansäure und Aethylenbromid — weniger in den anderen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol.

Das niedrig schmelzende ist schwerer löslich in Aether, Alkohol und Ligroïn; leichter in Aceton, Benzol und Chloroform.

Wir haben die Reduction der beiden Dinitrostilbene ausgeführt und werden über die dabei erhaltenen Producte demnächst berichten.

Insbesondere gedenken wir die Frage näher zu studiren, wieweit der Einfluss der geometrischen Isomerie auf die Natur der Azofarbstoffe erkennbar ist.

Bei den Versuchen, durch Anlagerung und darauf folgende Wiederabspaltung von Bromwasserstoff die isomeren Dinitrostilbene in einander überzuführen, haben wir zunächst nur erkannt, dass die Verbindung mit Bromwasserstoff höchst schwierig vor sich geht. Leichter reagirt nach dieser Seite das Stilben selbst, wie schon Anschütz [1])

---

[1]) Diese Berichte XI, 1221.

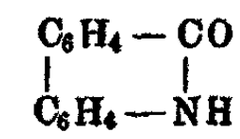
gelegentlich erwähnt hat. Wir haben hierbei 1) einen bei 225° unter Zersetzung schmelzenden, in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, 2) ein nicht krystallisirendes braunes Oel — beide bromhaltig — und 3) zurückgebildetes gewöhnliches Stilben (Schmelzpunkt 118—122°) isoliren können. Auch diese Versuche werden fortgesetzt.

307. A. Hausdörfer: Ueber die Zusammensetzung des Diphenyl- und Phenylnaphtylaminblaus.

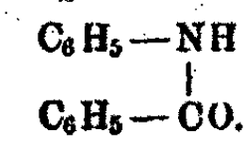
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff übernahm ich die Aufklärung der Zusammensetzung der aus secundären aromatischen Basen bei der Einwirkung von Oxalsäure entstehenden blauen Farbstoffe. Hr. Prof. Dr. C. A. Bischoff war durch Studien auf anderen Gebieten zu derselben Ansicht gekommen, welche Bamberger[1]) geäussert hat, dass das Carbazolblau unmöglich die ihm von Sulda zuerst gegebene Formel:



haben könne. Das dem Carbazolblau in seiner Entstehung und in seinem Verhalten so nahe stehende Diphenylaminblau hätte dann zur folgenden Constitutionsformel geführt:

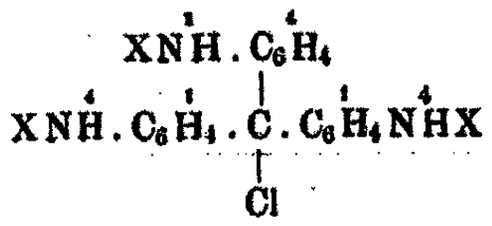


Letzterer Körper ist aber bekanntlich Benzanilid und weder ein Farbstoff noch überhaupt gefärbt. Wären die blauen Farbstoffe Polymere dieser einfachen Formel, so könnte man sich zwar Formeln construiren, welche den für das Indigblau geltenden nahe stehen, aber das Verhalten der Substanzen deutet vielmehr darauf hin, dass dieselben der Triphenylmethanreihe angehören. Alle neueren Lehrbücher über Farbstoffe reihen deshalb und namentlich seitdem das Spritblau aus Parafuchsin dargestellt wird, in der Annahme, es sei dieses mit dem Diphenylaminblau identisch, die Farbstoffe in

[1]) Diese Berichte XX, 1903.

die Triphenylmethanreihe ein. Allerdings wird überall betont, dass analytische Daten über die Zusammensetzung der Körper fehlen [1]).

Ich musste es daher als meine specielle Aufgabe betrachten, den Nachweis der Identität des aus Diphenylamin und Oxalsäure entstehenden Blaus mit dem aus Parafuchsin und Anilinbenzoat gewonnenen zu bringen und die betreffenden Substanzen im analysenreinen Zustand zu untersuchen. Dann aber glaubte ich noch ein weiteres Derivat dieser Classe darstellen zu sollen und habe deswegen die Einwirkung von Oxalsäure auf Phenyl-α-naphtylamin studirt. Nach den im Folgenden mitgetheilten Versuchen kann es nunmehr als sicher gelten, dass die genannten blauen Farbstoffe nach folgendem Typus zusammengesetzt sind:



Die Stelle des Chloratomes ist nach den Darlegungen von Hrn. V. von Richter [2]), welche sehr viel für sich haben, gewählt.

Diphenylaminblau.

Hr. A. Salkind unternahm es zunächst im hiesigen Laboratorium die Bildung des Diphenylaminblaus schrittweise auszuführen und den Verlauf der Reaction quantitativ aufzuklären.

Durch kurzes Erhitzen der ätherischen Lösung gleicher Molekeln Oxalsäure und Diphenylamin erhielt er das saure oxalsaure Diphenylamin. Dasselbe wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Aether in grossen farblosen Krystallen (von Pyramidenhabitus) erhalten, welche sich zwischen 95° und 105° zersetzten; dabei färbten sie sich bläulich. Auch bei längerem Liegen an der Luft werden sie undurchsichtig, indem sie sich, unter Beibehaltung ihrer Form, in kleine Krystallindividuen ihrer Componenten zerlegen. Wasser zersetzt das Salz leicht.

Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_6H_5)_2NH, C_2H_4O_3$		Gefunden I.	II.	
C	64.9	65.2	65.2	pCt.
H	5.0	5.4	5.3	»

Durch längeres Erhitzen des sauren oxalsauren Salzes auf circa 130° entstand ebenfalls das Blau, es gelang jedoch nicht durch Be-

---

[1]) Vergl. Bambergor und Müller, diese Berichte XX, 1904 Anmerk. und Mühlhäuser, Techniker der Rosanilinfarbstoffe S. 163.

[2]) Diese Berichte XXI, 2471.

stimmung der Mengenverhältnisse der entstehenden Gase den Process quantitativ aufzuklären.

Grössere Mengen von Diphenylaminblau stellte ich mir nach der von Paul Schoop [1]) angegebenen Methode dar. Abänderungen bezüglich der Temperatur, der Zeitdauer der ganzen Operation oder Zugabe von Chlorzink ergaben keine besseren Resultate als sie Schoop anführt.

Zu 100 g Diphenylamin, welche auf 110° erhitzt sind, werden innerhalb einer Stunde 200 g wasserhaltige Oxalsäure gefügt; nachdem alle Oxalsäure zugesetzt, beträgt die Temperatur 125°, bald darauf 130 bis 132°. Letztere Temperatur wird 8 Stunden eingehalten. Hierauf wird die Schmelze behufs Entfernung der Oxalsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht; zwei so gereinigte Schmelzen erhitzt man mit 800 g 96 procentigem Alkohol bis zum Sieden des letzteren, fügt zur Lösung circa 25 ccm concentrirte Salzsäure und lässt 12 Stunden stehen. Der abfiltrirte Farbstoff wird nochmals 5 Minuten lang in 400 ccm Alkohol gut verrührt und abfiltrirt. Schliesslich giebt man den Farbstoff in 400 g siedenden Alkohol, fügt circa 30 ccm einer Lösung von 125 g Natronhydrat in einem Liter Alkohol hinzu und erwärmt die braunrothe Lösung unter Umrühren 1 Stunde lang. Nachdem man 24 Stunden stehen gelassen und sodann filtrirt hat, fällt man aus dem Filtrat den Farbstoff mit circa 10 ccm concentrirter Salzsäure.

Der so erhaltene Farbstoff stellt ein braunrothes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop keine Krystallindividuen, sondern nur kugelige undurchsichtige und bläulich durchsichtige Aggregate erkennen lässt. Er ist leicht löslich in heissem Anilin und Nitrobenzol, schwerer in heissem Aceton, Eisessig und Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, ferner in Aethylenbromid und Chloroform, unlöslich in Aether und Benzol. Alkoholisches Alkali führt den Farbstoff in die Farbbase über, die in Alkohol mit braunrother Farbe leicht löslich ist, durch Säuren wird der Farbstoff wieder ausgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ebenfalls mit braunrother Farbe, Wasser scheidet ihn als blaue Flocken wieder ab.

Für die Analyse wurde der Farbstoff nochmals aus heissem Eisessig umkrystallisirt und der tief rothbraune Niederschlag bei 120 bis 130° getrocknet. Die Analysenzahlen stimmen vollständig [2]) mit denen überein,

---

[1]) Zeitschr. für angew. Chem. 1887, 215—241.

[2]) Mit Ausnahme des zu niedrig gefundenen Chlorgehaltes, welche Differenz auf die sehr schwere Zersetzbarkeit der Farbstoffe und die relativ grosse Menge, welche man von letzteren bei der Chlorbestimmung anwenden muss, zurückzuführen ist.

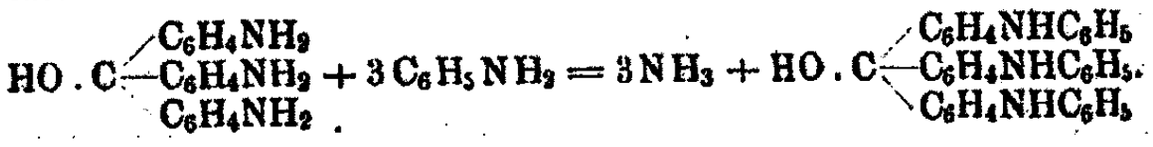
welche sich aus der bisher für das Diphenylaminblau aufgestellten Formel:

berechnen lassen.

Ber. für $C_{37}H_{30}N_3Cl$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	80.5	80.3	80.1	80.4	—	—	pCt.
H	5.4	5.7	5.4	5.9	—	—	»
N	7.6	—	—	—	7.5	—	»
Cl	6.4	—	—	—	—	5.4	»

Die Zugehörigkeit des Diphenylaminblaus zu den Triphenylmethanfarbstoffen ergiebt sich schon durch die oben erwähnte leichte Umwandlung in die Farbbase mittelst alkoholischem Alkali. Hauptsächlich aber auch durch die Ueberführung in die Leukobase[1]) durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Filtrirt man die entfärbte Lösung in Natronlauge und schüttelt das Filtrat mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten der ganz schwach bläulich fluorescirenden ätherischen Lösung im Vacuum fast farblose Nädelchen, die durch Oxydation mit Chloranil und ähnlichen Mitteln in saurer Lösung sehr leicht wieder in den Farbstoff übergehen.

Ein weiterer Beweis, dass dem Diphenylaminblau obige Constitution zukommt, findet sich in der Uebereinstimmung der Eigenschaften, dem Verhalten und der procentischen Zusammensetzung mit dem aus Pararosanilin dargestellten Blau. Letzteres kann seiner Darstellung nach nichts Anderes sein, als ein Derivat des Triphenyltriamidotriphenylcarbinols:



Durch das freundliche Entgegenkommen der Direction der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, der ich auch an dieser Stelle bestens danke, kam ich in den Besitz einer grösseren Menge des sogenannten Triphenylpararosanilins, welches als blauviolettes Pulver in den Handel kommt.

Zur Analyse wurde das Product durch Umkrystallisiren aus Eisessig resp. durch Lösen in heissem Anilin und Fällen mit Aether gereinigt. Die Analysen dieser bei 120° getrockneten Präparate ergaben, wie schon angeführt, dieselbe procentische Zusammensetzung wie das aus Oxalsäure dargestellte Diphenylaminblau:

---

[1]) In einer späteren Abhandlung wird über diese und die im Folgenden erwähnten Leukobasen ausführlicher berichtet werden.

	Berechnet für $C_{31}H_{30}N_3Cl$	Gefunden [1]) aus Anilin: I.	II.	aus Eisessig: III.	IV.	
C	80.5	80.3	80.4	—	—	pCt.
H	5.4	5.9	5.6	—	—	»
N	7.6	—	—	7.8	—	»
Cl	6.4	—	—	—	5.8	»

Aussehen und Löslichkeit der auf verschiedenen Wegen dargestellten reinen Farbstoffe stimmten, wie erwähnt, ebenfalls überein. Aus einer Lösung des aus Pararosanilin dargestellten Farbstoffes in Anilin erhielt ich durch vorsichtiges Fällen mit Aether ein goldglänzendes Pulver, welches sich unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung als ein Gemenge von undurchsichtigen und bläulich durchsichtigen kugeligen Aggregaten und speerförmigen Nadeln erwies Das zum Vergleich ebenso umkrystallisirte aus Oxalsäure dargestellte Diphenylaminblau zeigte dieselbe Erscheinung, nur die Menge der speerförmigen Krystalle war eine geringere, wahrscheinlich weil der Farbstoff zu schnell auskrystallisirt war.

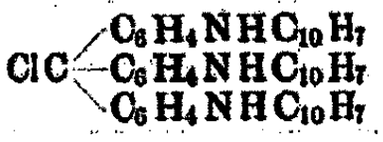
Ferner gab das Blau aus Pararosanilin mit alkoholischem Alkali ebenfalls eine braunrothe Farbbase und mit Zink und Salzsäure eine Leukobase, welche wie die des Blaues aus Oxalsäure, ganz schwach bläulich fluorescirte.

Phenyl-α-Naphtylaminblau.

Zum Nachweis, dass die Reaction zwischen Oxalsäure und secundären Basen eine allgemeine ist und stets dabei Körper entstehen, welche analoge Constitution wie das Diphenylaminblau besitzen, stellte ich noch durch Einwirkung von Oxalsäure auf Phenyl-α-Naphtylamin das Phenyl-α-Naphtylaminblau dar. Ich verfuhr dabei ganz wie bei der Darstellung des Diphenylaminblaues, nur die Reinigung des Farbstoffes musste ich etwas modificiren. Die mit Wasser und Alkohol ausgekochte Reactionsmasse versetzte ich mit alkoholischer Natronlauge; beim Erwärmen ging ein kleiner Theil der Farbbase in Lösung, während die Hauptmenge als braunrother glasiger Kuchen ungelöst auf dem Boden des Gefässes blieb. Die alkoholische Lösung, aus der man durch Salzsäure noch etwas Farbstoff fällen konnte, wurde abgegossen und der Rückstand mit wenig Aceton, in dem er leicht löslich, aufgenommen. Gab ich zur filtrirten grünlich gefärbten (infolge Säuregehaltes des Acetons) Lösung concentrirte Salzsäure, so fiel der Farbstoff, welcher abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurde, fast rein aus. Nach dem Trocknen stellte er ein blauviolettes Pulver dar.

[1]) Die Substanz enthielt ein wenig Asche (0.5—6.0 pCt.), welche in Rechnung gezogen wurde.

Dass hier das salzsaure Salz des Tri-α-naphtyltriamidotriphenylcarbinols von der Formel:



vorlag, ergab die Analyse des in Anilin gelösten und durch Aether gefällten Productes:

	Ber. für $C_{49}H_{30}N_3Cl$	Gefunden [1] I.	II.	III.	
C	83.8	83.6	83.6	—	pCt.
H	5.1	5.3	5.3	—	»
N	6.0	—	—	5.6	»

Das Phenylnaphtylaminblau löst sich leicht in heissem Anilin, schwerer in heissem Aceton, Eisessig und Alkohol, wenig in Chloroform und kaltem Alkohol, unlöslich ist es in Benzol und Aether. Je nach dem Lösungsmittel und der Concentration der Lösung erhält man den Farbstoff als blauviolettes bis dunkelbraunrothes Pulver, welches selbst unter dem Mikroskop keine krystallinische Structur erkennen lässt. Aus einer verdünnten Lösung von Aceton erhielt ich einmal das Blau in schön bronceglänzenden Kryställchen, die unter dem Mikroskop betrachtet als sehr gut ausgebildete, bald hellblau durchsichtige, bald undurchsichtige sechsseitige Tafeln erschienen.

Mit alkoholischem Alkali erhält man die in Alkohol ziemlich schwer lösliche braunrothe Farbbase. Zink und Salzsäure reduciren den Farbstoff in alkoholischer Lösung leicht zur Leukobase, deren Lösung sehr schön rothviolett fluorescirt und die sich wieder leicht zum Farbstoff oxydiren lässt.

Was die Zugehörigkeit des Carbazolblaues zu obigen Farbstoffen anlangt, so geht aus den von Bamberger und Müller beschriebenen Versuchen, sowie aus den von Hrn. Weller hier ausgeführten Untersuchungen hervor, dass dasselbe zur selben Farbstoffklasse gehört und die analoge Constitution besitzt wie das Diphenyl- und Phenyl-α-naphtylaminblau.

Ein analysenreines Product des Carbazolblaues hat Hr. Weller ebensowenig wie Bamberger und Müller erhalten können. Seine Analysenresultate liegen zwischen den von Suida und später von Bamberger und Müller gefundenen Werthen.

---

[1]) Auch hier musste ein Aschengehalt von circa 0.7 pCt. in Rechnung gezogen werden.

308. C. A. Bischoff: Beiträge zur Stereochemie des Stickstoffs.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die in der letzten Zeit mehrfach discutirte Frage nach der räumlichen Lagerung der Stickstoffvalenzen ist trotz der Ausführungen von **Willgerodt**, **Bursch** und **Marsch**, **Hantzsch**, **Werner** und **Behrend** noch nicht gelöst. Berechtigte Einwände gegen bestimmte Hypothesen sind namentlich von **Victor Meyer** gemacht worden. Es will mir scheinen, dass die Lösung dieses Problems näher gerückt wird, wenn man sich klar macht, dass hier drei grosse Gruppen von Verbindungen in theoretischer Beziehung getrennt behandelt werden müssen.

Man hat betont, dass es Isomeriefälle nicht giebt, wenn an einem dreiwerthigen Stickstoffatom verschiedene Kohlenstoffatome angelagert sind und daraus den Schluss gezogen, dass hier die drei Valenzen, d. h. also die Linien, welche den Mittelpunkt des Stickstoffatoms mit den Mittelpunkten der Kohlenstoffatome verbinden, in symmetrischer Lage sich befinden, unter einander demnach Winkel gleicher Grösse (120°) einschliessen müssen.

Auffallenderweise hat aber meines Wissens Niemand einen bis jetzt nicht aufgeklärten Fall von Isomerie discutirt. Wenn hier Isomerien überhaupt möglich sind, so werden dieselben nach neueren Erfahrungen um so leichter constatirt werden können, je schwieriger sich Umlagerungen vollziehen. Dass Letzteres eher der Fall ist, wenn die betreffenden Radicale einen grösseren Complex darstellen, geht sowohl aus den Ideen **Kehrmann's**, als aus meinen Studien in der Bernsteinsäuregruppe in Bezug auf den Kohlenstoff hervor. Ueberträgt man diese Ueberlegung auf den Stickstoff, so wird man bei fetten Basen kaum, bei aromatischen möglicherweise zu Isomeren kommen, falls solche überhaupt existiren können.

Beilstein schreibt in seinem Lehrbuch (II. Auflage) II. Band S. 255: »Ein isomeres Methyldiphenylamin

$$C_6H_5 . N . C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad CH_3$$

ist theoretisch unmöglich. Wahrscheinlich ist die von **Girard**, **Vogt** und **Bardy** beschriebene Base Phenyltoluidin«.

Leider ist mir die Originalabhandlung nicht zugänglich. Es will mir aber scheinen, dass die Identität des aus Methylanilin und salzsaurem Anilin erhaltenen Productes A weder mit dem aus Diphenyl-

amin und Methylalkohol B gewonnen, noch mit einem der drei Phenyltoluidine erwiesen ist.

A siedet bei 740.8 mm bei 292° und wird durch Salpetersäure violett.

B siedet bei 528 mm bei 270° und wird durch Salpetersäure nicht gefärbt. (Bei 740 mm vermuthlich bei 320°.)

Phenyl-*o*-toluidin siedet bei 727.5 mm bei 305° und wird durch Salpetersäure violettblau;

Phenyl-*m*-toluidin bei 300 mm bei 305° und wird durch Salpetersäure grün;

Phenyl-*p*-toluidin bei 727.5 mm bei 318° und wird durch Salpetersäure blau.

Die Orthoverbindung schmilzt bei 41°, die Paraverbindung bei 87°, nur die Metaverbindung ist flüssig.

Bei der Revision dieser Arbeiten wird es sich nun ergeben, ob hier Structurisomerie vorliegt, wobei berücksichtigt werden muss, dass vielleicht auch ein Diphenylderivat

$$CH_3 . NH . C_6H_4 . C_6H_5$$

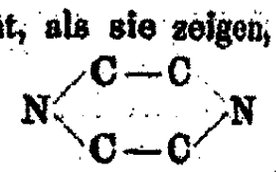
entstanden sein kann.

Ausser den beschriebenen Fällen sind eine grosse Anzahl tertiärer Basen mit »grossen« Radicalen noch wenig untersucht, so dass es angezeigt scheint, erst das Ergebniss dieser Untersuchungen abzuwarten, ehe man die obige Hypothese für festbegründet halten darf.

Eine zweite Gruppe von Verbindungen umfasst die Körper, in welchen der Stickstoff mit einem Kohlenstoffatom doppelt oder dreifach gebunden erscheint. Dass man hier ohne eine Aenderung der Winkel nicht auskommen wird, liegt auf der Hand, aber von diesen Verbindungen auf die Configuration der ersten Klasse zu schliessen, ist meiner Meinung nach unzulässig. Ueber den Begriff der doppelten Bindung herrscht noch viel zu viel Unklarkeit. Ich glaube, man wird sich entschliessen müssen, künftighin nur die Resultante der doppelten Bindung, d. h. die Verringerung der Entfernung der betreffenden Atome von einander zu berücksichtigen. Bildliche Darstellungen, wie

werden immer nur als Hilfsvorstellungen existiren dürfen, und wir werden auf physikalischem und chemischem Wege dazu kommen, die grössere Beständigkeit der bei den ungesättigten Verbindungen auftretenden geometrischen Isomeren in der »Rotationsbehinderung« des Systems durch die gegenseitige Annäherung der an den doppeltgebundenen Atomen befindlichen Radicale zu suchen, wie dies schon mehrfach angedeutet wurde.

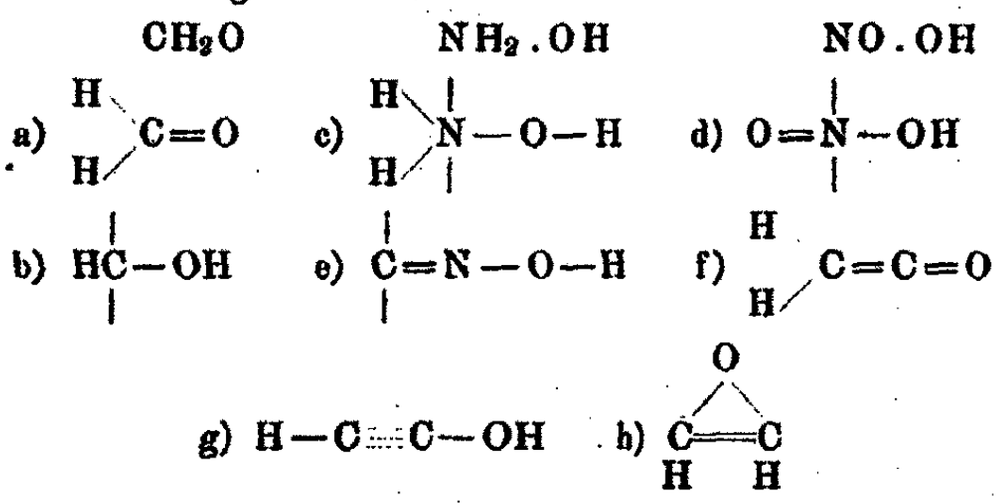
Ueber die hierher zu rechnenden Verhältnisse in den Stickstoffringen haben, wie mir scheint, die Studien über Piperazine in sofern einigen Aufschluss gebracht, als sie zeigen, wie die Ringbildung



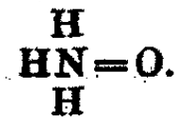
nicht unter allen Umständen eintritt, sondern abhängt von den übrigen Radicalen, letztere werden sicher ihren Einfluss sowohl auf die Entfernungen als auf die Winkeländerung bethätigen, und gerade in dieser Gruppe erwarte ich hierüber noch weitere Aufklärungen.

Der dritte Fall endlich, welcher wiederum sehr genau getrennt gehalten werden muss, bezieht sich auf die am meisten discutirten Verbindungen, welche sich vom Hydroxylamin bezw. der salpetrigen Säure ableiten.

Da man naturgemäss geneigt ist, von den besser bekannten Kohlenstoffverbindungen auf die aufzuklärenden Stickstoffverbindungen zu schliessen, so erscheint es nothwendig sich zu fragen, ob denn bei ersteren die wirklich analogen Fälle bekannt sind. Voraus muss noch betont werden, dass bekanntlich der Kohlenstoff nur ausnahmsweise zweiwerthig, der Stickstoff aber sehr häufig nur dreiwerthig auftritt. Wenn also die Möglichkeit innerhalb der Molekel geboten ist, alle Valenzen zu sättigen, so bringen wir den Kohlenstoff immer auf die Vierzahl, den Stickstoff jedoch sehr häufig nicht auf die Fünfzahl. Betrachten wir folgende Fälle

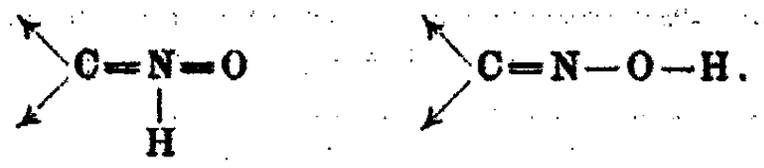


so nimmt man, so weit die Verbindungen selbst bekannt sind, die Formeln a, c und d (resp. die Derivate) als die plausibelsten an. Wir kennen nur einen Repräsentanten CH_2O und schliessen deswegen b als nicht existenzfähig aus, wir kennen nur ein Hydroxylamin und suchen deswegen nicht nach dem Isomeren



So bald wir aber noch ein Kohlenstoffatom dazu nehmen, wird die Lücke unserer Kenntnisse sehr auffällig, da wir die gewiss

existenzberechtigten Verbindungen f, g und h überhaupt nicht kennen, f und g aber sind die eigentlichen Analoge der Oxime

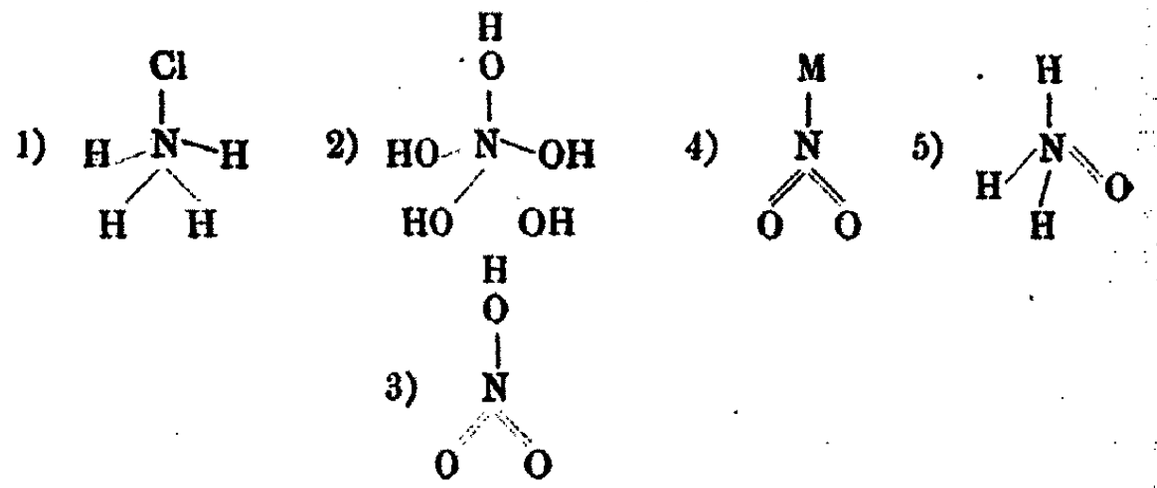


Alkylsubstitutionsproducte kennen wir von f nicht, von h wenigstens das Allylenoxyd

Das Studium dieser Körperklasse wird voraussichtlich das meiste Licht auf die Structurverschiedenheit auch der oximartigen Verbindungen werfen.

Es erübrigt nun noch die Besprechung derjenigen Stickstoffverbindungen, in welchen alle 5 Valenzen gesättigt sind, und der Uebergänge von diesen zu den zuvor erwähnten.

Hier kommt eine kürzlich von Robert Behrend[1]) geäusserte Ansicht der meinigen ziemlich nahe, nur bin ich in Bezug auf die Pole anderer Meinung[2]). Ich denke mir die räumlichen Configurationen in den Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs folgendermaassen:

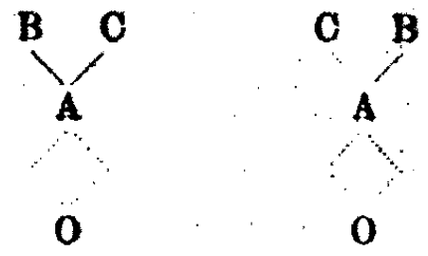


Will man Hülfsvorstellungen wie das »Kohlenstofftetraëder« benutzen, so könnte man No. 1, Chlorammonium, bezeichnen als eine quadratische Pyramide, an deren Spitze das Chlor sich befindet, während die Wasserstoffatome an die 4 Ecken der Basis angelagert sind. Dass in Fig. 2 eine Hydroxylgruppe eine besondere Stellung einnimmt, steht mit der Thatsache, dass Nitropentahydrat in Monohydrat resp. dessen Salze übergeht, insofern in Einklang als es die Bevorzugung einer Hydroxylgruppe illustrirt. No. 4 würde das Silbernitrit repräsentiren und No. 5 diejenige räumliche Hydroxylaminformel sein, in welcher ein Wasserstoffatom eine besondere Stelle einnimmt, welches

[1]) Diese Berichte XXIII, 455.

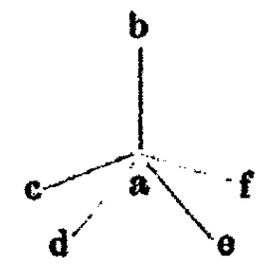
[2]) Vgl. Willgerodt, Journ. für prakt. Chemie 41, 526.

man ja deswegen meist mit dem Sauerstoff direct verbunden annimmt. Isomere Substitutionsproducte ergeben sich für das so gedachte Hydroxylamin beim Eintritt einwerthiger Reste für den Wasserstoff sowohl daraus, dass einmal der eine, das andere Mal der andere Rest an der Spitze sein kann, zweitens daraus, dass man, wenn man sich von der Spitze aus die Reste besieht:



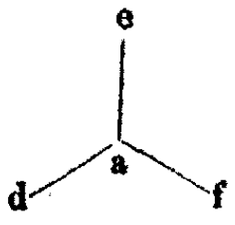
einmal, um zu B zu gelangen, nach links, das andere Mal nach rechts gehen muss. Wenn die Zahl der beobachteten Fälle nicht mit den aus diesen Vorstellungen ableitbaren übereinstimmt, so ist darauf hinzuweisen, dass die beiden Configurationen enantiomorphe sind und daher bei der Synthese — ähnlich wie bei asymmetrischen Kohlenstoffatomen — untrennbare Combinationen beider entstehen können.

Tritt ein Kohlenstoffatom für zwei Wasserstoffatome ein (Oxime), so ergiebt sich die Isomerie daraus, dass 1. beide »Basis-Wasserstoffatome«, 2. das »Spitzenwasserstoffatom« und das an der Basis links, 3. das rechts befindliche herausgenommen werden. Combinationen sind wie zuvor möglich. Ich muss es mir versagen, heute schon die Anwendung dieser Idee auf die Hydroxamsäuren und auf die Victor Meyer'schen Dioxime durchzuführen, und will zum Schlusse nur noch andeuten, wie man den Uebergang der trivalenten in die pentavalenten Stickstoffatome zu denken hat, da dessen Erklärung wesentlich von derjenigen Behrend's abweicht.



Die Winkel bac = bad = bae = baf = 120° sind natürlich gleich.

Wird dem Salmiak Chlorwasserstoff entzogen, so wird z. B. b und c frei; da aber im Ammoniak die drei Wasserstoffatome symmetrisch gelagert sein müssen, so rückt das c gegenüber liegende, an e befindliche Wasserstoffatom auf b und es bleibt



Tritt umgekehrt Salzsäure hinzu, so verdrängt das Chlor den an e befindlichen Wasserstoff und lagert sich an der Spitze an, welche ja, sofern die Basisecken von positiven Elementen eingenommen sind, zur Anlegung der negativen, wenn die Basis dagegen von negativen besetzt ist (Silbernitrit), die positiven Elemente aufnehmen muss.

Die Modification, welche diese Vorstellung erleiden muss, wenn es sich um die räumlichen Erklärungen für Cyan- resp. Isonitrilverbindungen und für die Elemente N_2 handelt, werde ich später mit Berücksichtigung der Kräfte, welche nothwendig sind, um die ersteren leicht, die letztere schwer reagirende Verbindung anzugreifen, besprechen.

---

309. C. A. Bischoff: Stereochemische Studien in der Piperazin-Gruppe.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Indem ich eine grössere Zahl gemeinschaftlich mit meinen Schülern durchgeführter Experimentaluntersuchungen im Auszuge mittheile, sehe ich mich veranlasst, die leitenden Grundgedanken in Kürze zu erörtern. Unsere Studien bezogen sich, wie dies schon im vorigen Jahre angekündigt war, auf diejenigen Reactionen, welche zur Bildung von geschlossenen Ketten des Typus

$$A \cdot N{<}\begin{matrix}Cx\\Cy\end{matrix}{>}N \cdot B$$

führen konnten. Wir hofften durch Ausdehnung der Experimente auf möglichst viele Variationen der Reste A und B, sowie der Grössen x und y einerseits die Frage beantworten zu können: giebt es Isomeriefälle in dieser Gruppe, welche durch die Structurtheorie nicht erklärt werden können, und andererseits die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen überhaupt derartige »Ringschliessungen« stattfinden. Mit Rücksicht auf die Arbeitsgebiete anderer Forscher haben wir für A und B bis jetzt nur Phenyl, *o*- und *p*-Tolyl, *α*- und *β*-Naphtyl eingeführt. In Bezug auf x und y brauchten wir uns eine Beschränkung nicht aufzuerlegen und werden wir die bis jetzt studirten Fälle

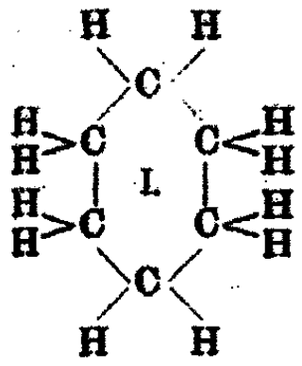
$x = y = 1$; $x = y = 2$; $x = y = 3$; $x = 1$, $y = 2$; $x = 2$, $y = 3$; $x = 2$, $y = 4$

weiter vervollständigen. Ich beschränke mich daher auch für dieses Mal mit der Besprechung des Falles $x = y = 2$, für welchen ein

ziemlich umfangreiches Material vorliegt. Ohne die Frage nach der Richtung der Stickstoffvalenzen hier zu erörtern, muss ich doch vorausschicken, dass ohne Zuhülfenahme räumlicher Vorstellungen der Verlauf vieler Reactionen nicht verständlich erscheint.

Ich gebe zunächst eine Zusammenstellung der dem Piperazinring analog gebildeten sechsgliedrigen geschlossenen Ketten:

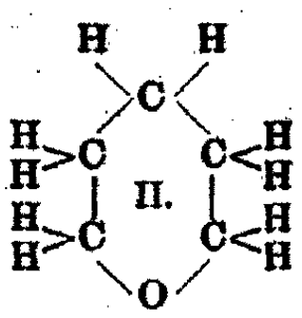
Hexamethylen



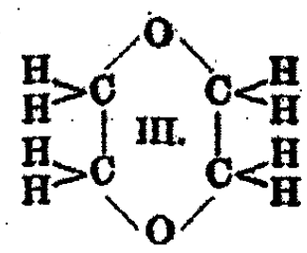
I.

?

Dioxyäthylen [1])

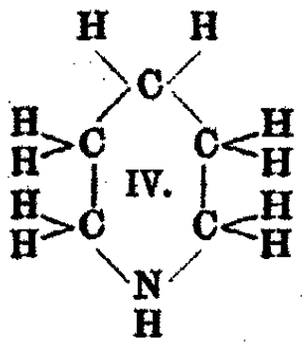


II.



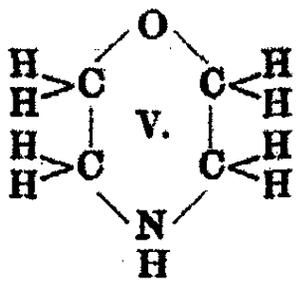
III.

Piperidin



IV.

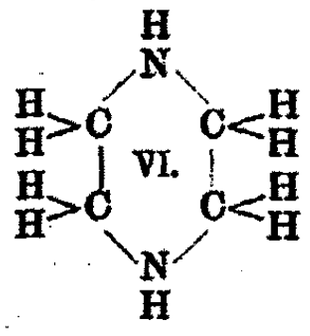
Oxazin [2])



V.

—

Piperazin [3])



VI.

—

—

Von vielen dieser Ringe sind namentlich Sauerstoffsubstitutionsproducte bekannt, welche als Anhydride bezw. Säureimide charakterisirt sind, so von

II. Glutarsäureanhydrid. Schmp. 56—57°, Sdp. 282—287°.

III. Glykolid. Schmp. 220°.

Laktid. Schmp. 124.5°.

---

[1]) Vgl. Würtz, Ann. Chim. [3] 69, 323.

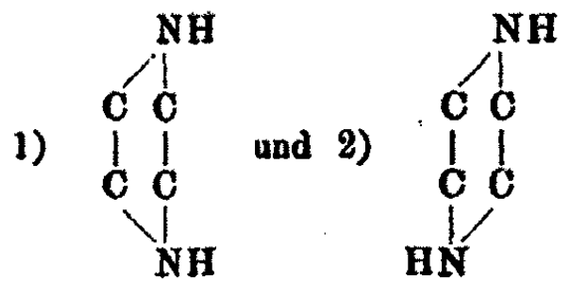
[2]) Vgl. Knorr's neuere Arbeiten in dieser Gruppe.

[3]) Vgl. Siebert, diese Berichte XXIII, 326.

Beim Durchsehen der Arbeiten von Wislicenus über das Laktid fiel mir auf, dass die Schwierigkeiten bei der Erlangung eines Präparates von constantem Schmelzpunkt ganz dieselben zu sein scheinen, wie sie die disubstituirten Bernsteinsäuren symmetrischer Constitution zeigen. Es ist in Folge dessen sehr wahrscheinlich, dass es — im Einklang mit der van 't Hoff'schen Theorie — zwei Laktide giebt, über welche ich später berichten werde.

IV. Glutarsäureimid. Schmp. 152°.
V. Diglykolsäureimid. Schmp. 142°.
VI. Glycinimidanhydrid. Schmp. 144°.

Berücksichtigt man, dass auch zahlreiche Homologe dieser Substanzen existiren, so sieht man, dass in der Fettreihe die Bildung dieser sechsgliedrigen Ringe sich sehr leicht vollzieht. Die Configuration des Piperazins kann man sich am einfachsten so vorstellen, dass je zwei Kohlenstoffatome, mit einander verbunden, die für den Stickstoff disponiblen Valenzen unter einem Winkel von 109° 28′ gegen die gemeinschaftliche Bindung bethätigen. Wenn nun, was ausserordentlich wahrscheinlich ist, die Richtungen, in welchen das dreiwerthige Stickstoffatom einwerthige Reste bindet, untereinander nicht ohne besondere Gründe andere Winkel als $\frac{4R}{3} = 120°$ bilden, so ergeben sich zwei räumliche Bilder für das Piperazinskelett:



Die Bedingungen für eine Gleichgewichtslage sind in der zweiten Formel günstiger. So kann es kommen, dass von Verbindungen mit leicht beweglichen Resten nur die dieser Configuration entsprechenden fassbar sind.

Der Uebergang von 2) in 1) kann erschwert werden durch die Natur der am Stickstoff befindlichen Radicale und durch die an den Kohlenstoffatomen angelagerten Reste. Hierbei kann es, wie das Modell zeigt, vorkommen, dass die Drehung des ganzen Systems durch Anprall einzelner Reste an einander Widerstand erleidet.

In die sich so ergebende Klasse von Isomeriemöglichkeiten müssen wahrscheinlich die im Kapitel XLIV, sowie die in den Kapiteln XXXIII—XLI beschriebenen Verbindungen gestellt werden. Ferner kann die Consequenz dieser Vorstellung dazu herangezogen werden, das Nichteintreten der Ringschliessung in den meisten der im Folgenden mitgetheilten Fälle zu erklären.

Wir werden sehen, dass die Aethylengruppen alle primären Basen zu Piperazinen verketten können, dass die Propylengruppen

$$H_2C—CH\,CH_3$$
$$\downarrow \quad \downarrow$$

sich abweichend verhalten, dass Orthotoluidin Ringschlüsse nicht liefert, welche das Paratoluidin und Anilin gestattet, und dass ähnliche Unterschiede zwischen α- und β-Naphtylamin vorhanden sind. Wie weit hier der Einfluss der specifischen Affinitätsverhältnisse, wie weit der der dynamischen Wirkung der Methylgruppen geht, müssen spätere Mittheilungen klar legen.

Aehnliches finden wir bei den α-Anilidosäuren: hier muss darauf hingewiesen werden, dass eine Lücke auszufüllen bleibt.

Anilidoessigsäure, Anilidopropionsäure, Anilidobuttersäure reagiren so, dass Piperazine entstehen:

$$C_6H_5.NH\begin{cases}CH_2COOH\\HOCO.CH_2\end{cases}HN.C_6H_5$$
$$= C_6H_5N\begin{cases}CH_2CO\\CO.CH_2\end{cases}NC_6H_5 + 2H_2O.$$

Nach dem, was vom p-Tolylglycin und α-Naphtylglycin mitgetheilt wird, ist es wahrscheinlich, dass sich zunächst Anhydride folgender Configuration bilden:

$$CH_3C_6H_4.NH\begin{cases}CH_2\,CO\\CO—CH_2\end{cases}O\begin{cases}CH_2\,CO\\CO—CH_2\end{cases}HNC_6H_5$$

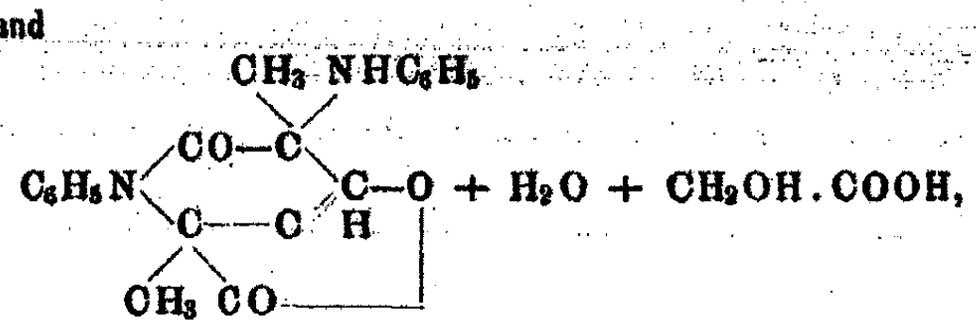
welche bei weiterem Erhitzen Wasser abgeben.

Uebersteigt die Länge der Seitenkette eine gewisse Grenze, so wird dies störend auf den Verlauf der Reaction wirken. Da Arnold Reissert bei seinen interessanten Studien über die Anilidobrenzweinsäure kein Piperazin, sondern unter Abspaltung von Glykolsäure einen anders gearteten Ring erhalten hat:

$$\text{statt } C_6H_5.NH\begin{cases}CH_2COOH\\|\\CCH_3COOH\\HOCO.CCH_3\\|\\CH_2COOH\end{cases}HNC_6H_5 = 2H_2O$$

$$+ C_6H_5N\begin{cases}CH_2COOH\\|\\C.(CH_3).CO\\CO.C(CH_3)\\|\\CH_2COOH\end{cases}NC_6H_5$$

entstand



$$C_6H_5N\begin{cases}CO-C(CH_3NHC_6H_5)\\ C-C(H)-C-O\end{cases}CO + H_2O + CH_2OH.COOH,$$

so wird vielleicht auch *α*-Anilidoisobuttersäure anders reagiren, was ich zu verfolgen im Begriffe bin.

Ausser der Entstehung der Piperazine verfolgte ich die Festigkeit der sauerstoffhaltigen Ringe und konnte, wie die einzelnen Spaltungen mittelst Kali zeigen, auch hier den Einfluss der Alkylgruppen oder ihrer Stellung nachweisen.

Ein weiteres neu eröffnetes Gebiet umfasst die Nitrosoverbindungen. Viele der hierher gehörigen Oxime laden zur weiteren Untersuchung ein, da bei den Beobachtungen der Schmelzpunkte es nicht ausgeschlossen erschien, dass hier neue Isomeriefälle vorliegen. Ich fasse vorläufig, ohne auf die Constitutionsverhältnisse einzugehen, nur zusammen, dass manche Piperazine zu Isonitrosoverbindungen werden, in welchen diese Gruppe bei einzelnen Veranlassung zur Liebermann'schen Reaction giebt, bei anderen nicht, dass wieder andere gleichzeitig noch Sauerstoff aufnehmen und endlich wieder andere lediglich oxydirt werden. Ob in manchen Fällen der Sauerstoff die Nitrosogruppe in die Nitrogruppe verwandelt oder eine Methylengruppe in die Carbonylgruppe, kann erst durch das Studium der Reductionsproducte aufgeklärt werden. Endlich will ich noch anführen, dass bei der Oxydation der Piperazine niemals[1]) Wasserstoff wegoxydirt wird, ohne gleichzeitig durch Sauerstoff ersetzt zu werden, Reactionen, welche den Hauptunterschied der Piperazine gegenüber den Piperidinen hervortreten lassen. Das Verhalten der Anilide der Aepfelsäure veranlasst mich, nunmehr auch die Einwirkung des Essigsäureanhydrides auf die entsprechenden Verbindungen der Glycolsäurereihe auszudehnen, so dass ich bitten möchte, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu reserviren.

---

[1]) Vielleicht bilden nur die *α*-*δ*-Diacipiperazine eine Ausnahme. Vergl. Kap. 11.

310. C. A. Bischoff und Ch. Trapesonsjanz: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Diphenylpiperazins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.

(Eingegangen am 21. Juni.)

I. Diphenylpiperazin (früher Diäthylendiphenyldiamin).

Ueber die Darstellung dieses Körpers ist schon ausführlich berichtet worden. Als unsere damalige Mittheilung schon abgeschickt war, erschien eine Abhandlung von E. Lellmann und C. Schleich [1]), in welcher die Bereitung dieser Base unter Mitwirkung von Kaliumhydrat beschrieben wird. Bei der Umrechnung der betreffenden Zahlen ergiebt es sich, dass die Ausbeute nach unserer Methode (Soda) um ein Kleines grösser ist. Wir behielten auch für analoge Fälle unsere Methode bei, weil die Entwicklung von Kohlensäure während der Reaction sowohl durch die dadurch entstehende Bewegung der Masse als durch die Verdrängung der Luft günstig ist. Bei einem Versuch, die Reaction auf Homologe des Aethylenbromids auszudehnen, wurde die Beobachtung gemacht, dass diese, speciell das Propylenbromid, gar nicht glatt im Sinne folgender Gleichung reagiren:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,CH_2Br\,.\,CHBr\,.\,CH_3 + 2\,Na_2CO_3$$

$$= 4\,NaBr + 2\,H_2O + 2\,CO_2 + C_6H_5\,.\,N{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH(CH_3)\\ CH{-}CH_2\end{matrix}{>}NC_6H_5.$$

9 g Anilin, 11 g geglühte Soda und 20 g Propylenbromid wurden unter tüchtigem Umschütteln 8 Stunden auf 170—190° erhitzt. Der Geruch des Bromides war nicht verschwunden. Wasser schied aus der Reactionsmasse ein Oel aus, dessen Menge nach dem Trocknen 23 g betrug. Die wässerige Lösung enthielt zwar Bromnatrium, das Ergebniss der Destillation des Oeles aber zeigte, dass ein Piperazin, welches oberhalb 300° hätte sieden müssen, in nennenswerther Menge nicht enstanden war.

—144°:	2.5 g	—185°:	2.0 g	—340°:	1.0 g
—155°:	6.5 »	—210°:	1.3 »	Gas u. Rückstand:	1.7 »
—165°:	4.5 »	—260°:	3.5 »		23.0 g

Da das erwartete Piperazin in Bezug auf Structurisomerie und geometrische Isomerie interessante Beziehungen aufweisen muss, so wollen wir versuchen, auf anderem Wege zu demselben zu gelangen. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Diphenylpiperazin

[1]) Diese Berichte XXII, 1387.

ist ebenfalls schon beschrieben. Das aus dem *p*-Dinitrosoproduct erhaltene Diamidopiperazin wurde zur Darstellung zahlreicher Azofarbstoffe verwendet, unter denen viele substantive Baumwollfarbstoffe sind. Die Farbentöne gehen von gelb bis blauviolett. Die einzelnen Verbindungen werden später in einer besonderen Abhandlung mitgetheilt werden. Die Oxydation des Diphenylpiperazins ist im Gange.

II. Paradimethoxydiphenylpiperazin,

$$CH_3 . OC_6H_4N<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>NC_6H_4OCH_3.$$

Die Darstellung dieses Körpers gelingt sowohl mittelst Natriumcarbonat als Natriumacetat; im letzteren Falle werden bessere Krystalle erhalten. Die Einwirkung der salpetrigen Säure wurde in der Weise bewerkstelligt, dass wir 2 g Piperazin in 60 g Eisessig lösten und bei 80—90° 0.93 g fein gepulvertes Natriumnitrit in kleinen Mengen zusetzten. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak wurde filtrirt. Der Niederschlag und die Lösung wurden mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Aus der Lösung schieden sich rothgelbe Nadeln ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren rothgelbe Blättchen darstellten, die zwischen 150 und 155° schmolzen (I). Dabei wurden noch schwarzbraune gut ausgebildete Nadeln erhalten, welche ebenso wie die rothgelben die Liebermann'sche Reaction zeigten und bei 155° schmolzen (II).

	Berechnet			Gefunden I.	II.	
C_{18}	58.1	C_{18}	58.4	58.3	58.8	pCt.
H_{20}	5.4	H_{16}	4.9	5.6	5.8	»
N_4	—	N_4	—	—	—	»
O_5	—	O_5	—	—	—	»

Die in verdünntem Alkohol unlöslichen Antheile wurden aus 98procentigem Alkohol umkrystallisirt und gaben rothe Krystallblättchen, welche zwischen 215—220° unter Zersetzung schmolzen. Diese gaben die Liebermann'sche Reaction nicht (III).

	Berechnet			Gefunden I.	II.	
C_{18}	56.3	C_{18}	55.95	C_{18} 55.7	55.4	pCt.
H_{16}	4.2	H_{18}	4.7	H_{20} 5.2	5.8	»
N_4	—	N_4	—	N_4 —	—	»
O_6	—	O_6	—	O_6 —	—	»

III. Diparaäthoxydiphenylpiperazin,

$$C_2H_5.O.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.OC_2H_5.$$

In Bezug auf den Schmelzpunkt der Base ist nachzutragen, dass derselbe durch Umkrystallisiren grösserer Mengen von 218° auf 223° C. erhöht wurde. Ausser durch directe Synthesen aus den Componenten wurde dieses Piperazin auch auf folgendem Wege dargestellt:

34 g salzsaures Phenetidin, 34 g Natriumcarbonat, 18 g Aethylenbromid und 200 g Wasser wurden so lange am Rückflusskühler gekocht, bis der Geruch nach Aethylenbromid verschwunden war. Darauf wurde verdünnte Natronlauge zugegeben und noch kurze Zeit zur Zerlegung etwa gebildeter bromwasserstoffsaurer Salze gekocht. Der in Wasser unlösliche Theil wurde mit Wasser aufgekocht, mit concentrirter Salzsäure versetzt, tüchtig geschüttelt und einige Zeit gekocht. Dann wurde die erkaltete Masse filtrirt und mit Ammoniak fractionirt gefällt. Das ungelöst gebliebene salzsaure Salz wurde mit concentrirtem Ammoniak in der Wärme zerlegt und dann in der Kälte filtrirt. Der Rückstand wurde zweimal mit absolutem Alkohol ausgekocht und hinterliess eine verhältnissmässig geringe Menge von Krystallen, welche in Aethylenbromid heiss gelöst auf Zusatz von Chloroform auskrystallisirten und sich als das Piperazin erwiesen. Die salzsauren Filtrate, welche der fractionirten Zerlegung durch Ammoniak unterworfen worden waren, lieferten, ebenso wie die zuletzt erwähnten alkoholischen Auszüge, schwach violett gefärbte Krystalle, welche unter 100° schmolzen. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol wurden in reichlicher Menge nahezu farblose Blättchen erhalten, welche glatt bei 98° schmolzen und sich als die gesuchte secundäre Base erwiesen:

$$C_2H_5O.C_6H_4N.H.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4OC_2H_5$$

Aethylendi-*p*-äthoxydiphenyldiamin.

Ber. für $C_{18}H_{24}N_2O_2$		Gefunden
N	9.3	9.4 pCt.

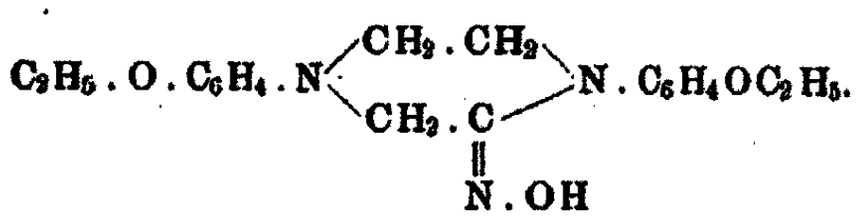
Zur Ueberführung in das Piperazin wurden 15 g der Base mit 5 g Natriumcarbonat auf 100° erhitzt, dann mit 9.4 g Aethylenbromid versetzt und im Oelbad bis zum Verschwinden der Oele im Kühlrohr erhitzt. Die erkaltete Masse wurde zerkleinert, mit Wasser ausgekocht, bis kein Bromnatrium mehr nachweisbar war, und durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Aethylenbromid gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen nach dem Waschen mit Aether glatt bei 223° und erwiesen sich identisch mit dem oben beschriebenen Piperazin.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Diäthoxydiphenylpiperazin.

6 g Base wurden in 150 g Eisessig in der Hitze gelöst. Dann wurde in die 80—90° warme Lösung fein gepulvertes Natriumnitrit (10 g) in sehr kleinen Portionen unter lebhaftem Umrühren der Flüssigkeit eingetragen. Beim Erkalten schied sich eine geringe Menge Natriumacetat aus. Das orangerothe Filtrat gab auf Wasserzusatz eine Trübung. Später schieden sich orangegelbe Prismen und ein braunes Harz aus. Durch Zusatz von Ammoniak wurde weitere Ausscheidung hervorgerufen. Sämmtliche Ausscheidungen waren mit harzigen Bestandtheilen durchsetzt und wurden mit Wasser aufgekocht, sodann durch Zugabe von Alkohol partiell in Lösung gebracht. Aus den filtrirten Lösungen schieden sich orangegelbe Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol bei etwa 80° schmolzen und bei 170° unter Gasentwicklung sich zersetzten.

Die alkoholische Lösung dieser Krystalle wurde durch Eisenchlorid nicht verändert. Der Analyse nach lag das

Mononitrosodi-*p*-äthoxydiphenylpiperazin vor:



Ber für $C_{20}H_{23}N_3O_3$		Gefunden	
C	67.0	66.8	67.0 pCt.
H	7.0	7.1	7.1 »

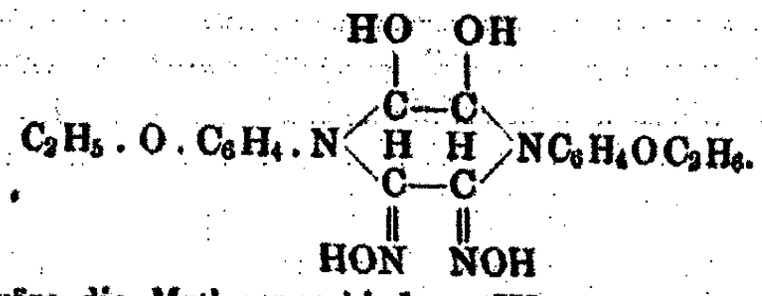
Ausserdem wurden gelbroth gefärbte Krystalle erhalten, welche sich zwischen 120—130° zersetzten und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

Ber. für $C_{20}H_{24}N_4O_6$		Gefunden
C	57.7	56.7 pCt.
H	5,8	5.9 »

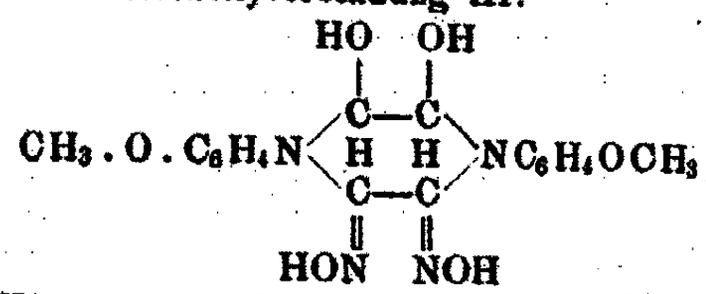
Diese beiden Substanzen zeigten die Liebermann'sche Reaction, sie waren ebenso wie die zuvor beschriebenen Oxime des Methoxypiperazins mit Ausnahme von Ligroïn in fast allen indifferenten Lösungsmitteln gut löslich. Von Alkalien wurden sie nicht angegriffen, dagegen von concentrirter Schwefelsäure gelöst und daraus durch Wasser nicht mehr gefällt.

Die alkoholischen Lösungen gaben mit Eisenchlorid keine Färbung. Schliesslich hinterblieb noch ein Harz, welches sich in starkem heissem Alkohol löste und mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung gab.

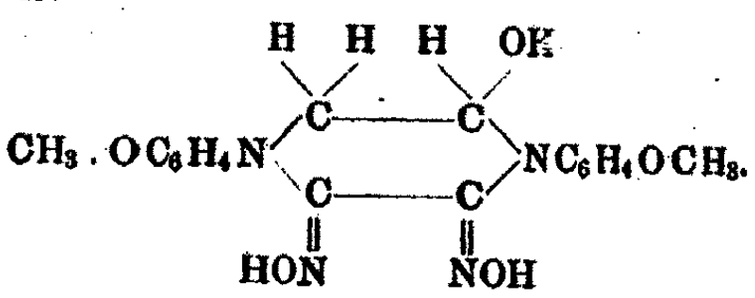
Die zwischen 120—130° schmelzende Verbindung könnte aufgefasst werden als:



Dann wäre die Methoxyverbindung III:



und I bezw. II:



Ob der bei der Nitrosirung eintretende Sauerstoff die Methylengruppe oder die Nitrosogruppe oxydirt hat, muss die Reduction der Verbindungen zeigen.

---

311. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber *o*- und *p*-Ditolyl und β-Dinaphtylpiperazin.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

IV. Orthoditolylpiperazin,

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6 \overset{2}{H}_4 . \overset{4}{N} < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > \overset{1}{N} . C_6 H_4 \overset{2}{C}H_3 .$$

Bei der ersten Mittheilung über diesen Körper wurde angegeben, dass der Schmelzpunkt 3° höher gefunden wurde, als er von Mauthner und Suida für die auf anderem Wege dargestellte Base angegeben ist.

Es muss nun zunächst hervorgehoben werden, dass die Ausbeute an Orthotolylverbindungen in der ganzen Piperazingruppe die relativ schlechteste ist. Von dem fraglichen Piperazin konnten indess 20 pCt. der theoretischen Menge nach folgendem Verfahren gewonnen werden, welches ebenso wie die im Folgenden beschriebene Einwirkung der salpetrigen Säure von Hrn. R. Bartoszewicki ausgearbeitet wurde.

2 Moleküle *o*-Toluidin und $2^1/_2$ Moleküle Natriumcarbonat wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben auf 130° erwärmt und sodann in 4—5 Portionen die 4 Molekülen entsprechende Menge Aethylenbromid zufliessen gelassen. Dann wurde die Temperatur auf 160° erhitzt und während dreier Stunden beibehalten. Nach dieser Zeit wurde die Masse zerkleinert und weiter während zwei Stunden auf 160° erhitzt. Hierauf wurde die gummiartige Masse mit Wasser und später mit 80 procentigem Alkohol in der Hitze extrahirt, bis die Flüssigkeit hellgefärbt erschien. Der Rückstand wurde aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt und lieferte Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether zwischen 169 und 171° schmolzen. Aus den oben genannten Lösungen in 80procentigem Alkohol schieden sich weitere Mengen Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther den Schmelzpunkt 76° zeigten. Dieser Körper ist das Aethylenditolyldiamin, für welches Mauthner und Suida den Schmelzpunkt 78° angeben.

Nitrosirung des Orthoditolylpiperazins.

1. Die Lösung des Piperazins in Eisessig wurde auf 16° abgekühlt und mit Natriumnitrit (2 Moleküle Nitrit auf 1 Molekül Base) in kleinen Portionen versetzt. Wasser fällte aus der Lösung nahezu quantitativ das unveränderte Piperazin.

2. Piperazin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, auf 5° abgekühlt und wie oben mit festem Natriumnitrit versetzt. Durch Eingiessen in Eiswasser wurde auch hier das Piperazin unverändert zurückgewonnen.

3. In die kalt gehaltene Lösung des Piperazins in concentrirter Schwefelsäure wurde gasförmige salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt) eingeleitet (2 g Base, 80 ccm Schwefelsäure, 1 Stunde Gasstrom). Die aus der Kältemischung gewonnene Reactionsmasse wurde durch Eiswasser gefällt, anfangs aus Benzol und später aus Steinkohlentheerbenzin (Sdp. 134—154°) umkrystallisirt. 17 g Piperazin lieferten 6 g reines Product.

Der in citronengelben Prismen krystallisirende Körper schmolz bei 282°. Er löste sich schwer in heissem Alkohol, Aether, Aceton, Petroleumäther, Chloroform und Eisessig, etwas leichter in Benzol. In kaltem Aether sowie in Alkalien und Säuren war der Körper nicht löslich. Die Liebermann'sche Reaction gab er nicht.

Die Analyse ergab:

Berechnet						Gefunden							
C_{18}	60.6	C_{18}	61.0	C_{18}	61.4	61.6	61.7	61.5	61.0	—	—	—	pCt.
H_{20}	5.6	H_{18}	5.1	H_{16}	4.6	5.8	5.8	5.8	5.9	—	—	—	»
N_4	15.7	N_4	15.8	N_4	15.9	—	—	—	—	15.9	15.7	15.6	»
O_4	—	O_4	—	O_4	—	—	—	—	—	—	—	—	»

Bei der grossen Zahl von Analysen der Piperazine wurde fast durchweg der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden. Die Controlanalysen, welche hier und bei den folgenden Präparaten als letzte aufgeführt sind, wurden mit besonderer Vorsicht unter rechtzeitigem Erwärmen der vorgelegten langen Kupferspirale von Hrn. Assistenten Ch. Trapesonzjanz ausgeführt, wofür demselben auch an dieser Stelle für seine grosse Geschicklichkeit und seinen unermüdlichen Eifer der gebührende Dank ausgesprochen werden muss.

Aus den Analysen geht hervor, dass bei der Nitrosirung zwei Stickstoffatome und vier Sauerstoffatome in das Piperazin eingetreten sind.

Die im Gange befindliche Reduction der Verbindung muss über die Constitution derselben Aufschluss geben.

V. Paraditolylpiperazin, $\overset{1}{C}H_3C_6\overset{4}{H}_4N<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{C}H_3$

Die Darstellung dieses Körpers nach der von C. A. Bischoff für die Diphenylverbindung beschriebene Methode liefert 74 pCt. der theoretischen Menge. Als Mittel zum Umkrystallisiren wird am besten Chloroform verwendet. Auch bei Reinigung grösserer Mengen konnte der Schmelzpunkt 189—190°, welchen Wurtz und Demole beobachteten, nicht erreicht werden. Das Präparat schmolz bei 187°[1]).

Einwirkung von salpetriger Säure.

1. 1 Molekül Piperazin wurde mit 2 Molekülen Natriumnitrit fein zerrieben und in kalte concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Durch sehr vorsichtige Verdünnung mit kaltem Wasser wurde ein gelbes, theilweise orangegefärbtes Pulver erhalten, welches mit Aether und Chloroform extrahirt wurde. Der geringe Rückstand war schwach grau gefärbt, anscheinend amorph, begann bei 220° sich zu zersetzen und war bei 230° vollständig geschmolzen.

Aus den Aetherlösungen krystallisirten rothe Prismen, aus den Chloroformlösungen neben den rothen noch farblose Krystalle, welche sich als unzersetztes Piperazin erwiesen. Die rothen Krystalle schmolzen nicht glatt bei 175° und gaben die Liebermann'sche Reaction.

[1]) Diese Berichte XXII, 1781.

Da die Ausbeute unbefriedigend war, wurde:

2. das Piperazin in Eisessig gelöst und allmählich unter Kühlung mit der berechneten Menge (2 Moleküle) Natriumnitrit in kleinen Mengen versetzt. Dabei färbte sich die Lösung roth und setzte ein orangegelbes, krystallisirtes Pulver ab. Die Krystalle wurden mit Wasser und Eisessig gewaschen.

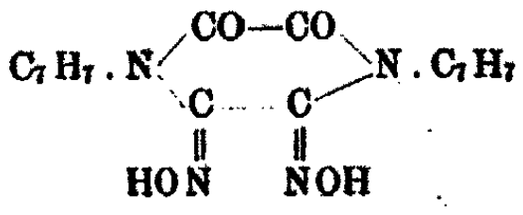
Dieselben schmolzen zwischen 166 und 167°. Die Ausbeute betrug 54 pCt. der theoretischen Menge. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Ligroïn, etwas leichter in Aether, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aceton. Durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel und Waschen mit Aether wurde der Körper analytisch rein erhalten.

In fixen Alkalien ist das Nitrosoproduct unlöslich, in Eisessig wenig löslich, in concentrirter Schwefelsäure löste sich das direct erhaltene mit blauer Farbe, das aus Aceton umkrystallisirte Präparat färbt sich erst nach längerem Stehen dunkler. Concentrirte Salzsäure entfärbt die Substanz, ohne sie ganz zu lösen, der Rückstand nimmt auf Wasserzusatz die orangerothe Farbe wieder an.

Die Analyse ergab Werthe, welche den oben bei der Orthoverbindung mitgetheilten sehr nahe kommen:

		Gefunden	
C	60.6	60.8	— pCt.
H	5.8	5.9	— »
N	—	—	15.7 »

Die im Gange befindliche Reduction muss darüber Aufschluss geben, ob dieser Verbindung die — vorläufig nach dem sonstigen Verhalten der Piperazine wahrscheinlichste — Constitution:



zukommt. Ueber die beobachteten Nebenproducte, welche sich durch ihre Farbe und Schmelzpunkt unterscheiden, soll später berichtet werden.

VI. β-Dinaphtylpiperazin, $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7$.

Hr. J. Strycharzewski hat diese Verbindung mit 50 pCt. der theoretischen Ausbeute aus β-Naphtylamin, Aethylenbromid und wasserfreiem Natriumcarbonat auf folgendem Wege dargestellt: Die Base wird mit dem Natriumsalz fein zerrieben und dann in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit Aethylenbromid versetzt. Diese Mischung wurde unter häufigem Schütteln im Oelbad auf 140° er-

hitzt; nach etwa einer halben Stunde trat eine lebhafte Reaction ein. Unter öfterem Umrühren vollzog sich der Process während dreier Stunden, nach welcher Zeit eine Kohlensäureentwicklung nicht mehr zu bemerken war. Die erkaltete gelbbraune feste Masse wurde zerrieben, durch Auskochen mit Wasser vom Bromnatrium befreit und abfiltrirt. Aus den Filtraten schied sich ein Körper vom Schmelzpunkt 171–172° aus. Der Rückstand wurde mit 80 procentigem Alkohol ausgekocht und erhöhte dadurch seinen Schmelzpunkt von 167—170° auf 200—202°, sodass diese Reinigungsmethode aufgegeben wurde. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure stieg der Schmelzpunkt auf 225—226°. Die so erhaltenen Krystalle wurden in wenig heissem Anilin gelöst. Beim Erkalten und beim Versetzen der Lösung mit Aether schieden sich grosse Mengen von Krystallen aus, welche mit Aether gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 198°. Diese auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes erklärte sich dadurch, dass das mit Salzsäure behandelte Product (Schmelzpunkt 225—226°) Chlor enthielt, also wahrscheinlich ein salzsaures Salz war. Als diese Krystalle mit heissem Eisessig ausgekocht wurden, gab die heissfiltrirte Lösung Krystalle vom Schmelzpunkt 145—146°, von welchem unter VII weiter die Rede sein wird. Der in Eisessig ungelöst gebliebene Theil schmolz zwischen 224—225°. Durch wiederholte Behandlung mit Eisessig wurden schliesslich farblose Krystalle erhalten, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Aether bei 228° schmolzen. Allzulanges Kochen mit Eisessig musste vermieden werden, da dadurch die Verbindung sich dunkler färbte, während das Filtrat eine röthliche Farbe annahm. Das **β-Dinaphtylpiperazin** ist schwer löslich in kaltem Chloroform, leichter in heissem; ebenso verhält es sich zu Eisessig, sodass bei der fortgesetzten Reinigung aus letzterem Mittel beträchtliche Verluste entstehen, wenn nicht die Mutterlaugen sorgfältig berücksichtigt werden.

Unlöslich ist die Verbindung in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Xylol, Aceton, Ligroïn und in Salzsäure.

Ber. für $C_{24}H_{22}N_2$		Gefunden				
C	85.2	85.3	85.4	85.5	85.1	— pCt.
H	6.5	6.6	6.6	6.6	6.7	— »
N	8.3	—	—	—	—	8.5 »

Es lag die Vermuthung nahe, dass die Substanz, welche den Schmelzpunkt des Rohproducts so bedeutend erniedrigte, das

VII. Aethylendi-β-naphtyldiamin,
$C_{10}H_7NH.CH_2CH_2NH.C_{10}H_7$

sei. Versuche, welche Hr. N. Eliasberg ausgeführt hat, bestätigen dies. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 g β-Naphtylamin mit 18.5 g wasserfreiem Natriumcarbonat fein zerrieben und in einem

Kolben auf 120° erhitzt, sodann 32.9 g Aethylenbromid zugegeben. Dann wurde die Temperatur bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf 145—147° gesteigert und die heisse Masse mit kochendem Wasser übergossen. Beim Wegwaschen des Bromnatriums löste sich das nicht in Reaction getretene Naphtylamin zum Theil auf und wurde aus den erkalteten Filtraten wiedergewonnen.

Der in Wasser unlösliche Rückstand besass den Schmelzpunkt 134—139°. Derselbe wurde einige Male mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, wodurch eine weitere Quantität Naphtylamin entzogen wurde. Der farblose Rückstand schmolz nun zwischen 145 und 147° und enthielt noch kleine Mengen des sub VI beschriebenen Piperazins. Durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform, in welchem der Körper schwer löslich ist, wurde die secundäre Base gereinigt. Aus der Chloroformlösung schied sich beim Einengen bezw. auf Zusatz von Aether ein in glänzenden farblosen Blättchen krystallisirender Körper aus, welcher zwischen 227 und 230° schmolz und als identisch mit dem beschriebenen Piperazin befunden wurde. Seine Menge betrug etwa 3—4 pCt. vom verarbeiteten Naphtylamin.

Zur Analyse wurde die secundäre Base aus der 70—80 fachen Menge Alkohol umkrystallisirt und so in Form glänzender farbloser Blättchen und Nadeln erhalten, welche constant zwischen 149 und 150° schmolzen.

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2$		Gefunden						
C	84.6	84.8	84.7	84.7	84.4	—	—	pCt.
H	6.4	6.7	6.7	6.7	6.7	—	—	»
N	9.0	—	—	—	—	8.8	9.2	»

Dieses Aethylendi-β-naphtyldiamin ist unlöslich in Wasser, Aether, schwer löslich in Chloroform, Ligroïn, Aceton und verdünntem Alkohol, leichter löslich in heissem Benzol, absolutem Alkohol und Eisessig.

Aus 100 Theilen Naphtylamin wurden 100 Theile aschenfreie Schmelze, 60—70 Theile mit Alkohol ausgekochte Substanz vom Schmelzpunkt 145—147° und 40—45 Theile des einmal aus Chloroform umkrystallisirten Präparates (Schmp. 146—149°) erhalten. Letztere wurde zu den später mitzutheilenden Reactionen mit Chloressigsäure verwendet.

312. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Diphenyl-α-γ- und α-δ-diacipiperazin.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

VIII. Diphenyl-α-γ-diacipiperazin,

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

In einer kürzlich in der Gazetta chimica XX, 122 erschienenen Notiz macht Hr. Rebuffat die Mittheilung, dass seine Methode zur Darstellung des Phenylglycins einfacher sei und ebenfalls eine gute Ausbeute gebe. Wir sehen uns dadurch veranlasst, folgende Zusammensetzung zu geben:

Rebuffat gewinnt neuerdings aus

100 g Chloressigsäure
160 g Anilin } 38 g Glycin.

Hausdörfer gab im vorigen Jahre an: aus

100 g Chloressigsäure
100 g Anilin } 40—48 g Glycin.

Diese Methode lieferte indess bei der Bereitung grösserer Mengen und bei raschem Arbeiten (letzteres zur Vermeidung der leicht eintretenden Verharzungen) aus

100 g Chloressigsäure
100 g Anilin } 56—64 g Glycin und 12—20 g Phenylimidodiessigsäure.

Ob Rebuffat's »zweimal umkrystallisirtes« Glycin von letzterer Verbindung vollständig frei ist, sind wir natürlich nicht in der Lage zu entscheiden.

Bei der Ueberführung in das Piperazin wurde letzteres mit 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Zu seiner Darstellung wurde übrigens Glycin verwendet, welches nicht ganz rein (Schmp. 125 bis 126°) war, sondern zwischen 120 und 123° schmolz.

Die secundäre Reaction (Abspaltung von Kohlensäure) konnte ganz vermieden werden, als das Glycin 2 Stunden auf 135° und dann erst ½ bis 1 Stunde auf 145° erhitzt wurde.

IX. Einwirkung von Salpetriger Säure und von Chromsäure auf das Diphenyl-α-γ-diacipiperazin.

Da die Reaction zwischen diesem Piperazin und der salpetrigen Säure in ganz anderer Weise verlief, als bei den übrigen Piperazinen, so müssen wir auch die negativen Resultate hier mit anführen.

Hr. M. Broyde hat dieses Kapitel bearbeitet und die einzelnen Versuche vier- bis fünfmal wiederholt, um jeden Zweifel an der Richtigkeit der Beobachtung des abweichenden Verhaltens dieses Körpers auszuschliessen:

a) Das Piperazin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und portionenweise mit festem Kaliumnitrit unter Kühlung verrührt: die Aufarbeitung der Reactionsmasse lieferte das Ausgangsmaterial nahezu quantitativ zurück.

b) Dasselbe Resultat ergab die Lösung des Piperazins in Eisessig bei einer Temperatur von 13—17° (Versuche bei höherer Temperatur sind neuerdings begonnen worden).

c) Verfahren und Resultat wie sub a, doch war das Nitrit in Lösung zugegeben worden.

d) Dasselbe Resultat, als nach b) vorgegangen, aber ebenfalls das Nitrit in wässeriger Lösung zugegeben wurde.

e) Das Piazin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch die Lösung ein andauernder Strom trockenen sogen. Salpetrigsäureanhydrids (aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt) geleitet. Die Masse befand sich in einer Kältemischung. Durch Wasser wurde hier ein Product gefällt, welches bei 226° zu schmelzen begann und bei 243° vollständig geschmolzen war.

f) Statt arseniger Säure und Salpetersäure wurde zur Erzeugung der salpetrigen Säure Kaliumnitrit und Salzsäure verwendet, im Uebrigen wie sub e) verfahren; das Piperazin war unverändert geblieben.

g) Wie sub e), doch mit Eisessig statt Schwefelsäure: ein neuer gelblicher Körper vom Schmelzpunkt 248—250°.

h) Wie sub f), aber statt Schwefelsäure Eisessig: Piperazin unverändert.

Diese Versuche beweisen, dass das Piperazin nur von dem aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten Gasgemisch ($NO + NO_2$) angegriffen wird. Da die Menge des hier entstandenen Productes sehr gering, die Trennung desselben von unzersetztem Piperazin durch Alkohol etwas umständlich war, so wurde von der Fortsetzung dieser Versuche abgesehen. Die gelblichen Producte zeigten die Liebermann'sche Reaction nicht. Da die aus Nitrit entwickelte gasförmige salpetrige Säure diese Producte nicht geliefert hatte, so lag die Vermuthung nahe, dass man es nicht mit Nitrosirungs-, sonder mit Oxydationsproducten zu thun habe. Letztere wurden in reichlicher Menge durch die Einwirkung der Chromsäure erhalten.

Die Untersuchung der Oxydationsproducte war schon sehr weit vorgeschritten, als die Abhandlung des Hrn. P. W. Abenius über das gleiche Problem im Journal für praktische Chemie 41, 79 erschien.

Wir brachen darauf hin die Untersuchung ab und wollen hier nur bemerken, dass wir, wie Abenius:

1. Diphenyltetracipiperazin, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_5$,
2. Diphenylparabansäure, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO\\COCO\end{matrix}>NC_6H_5$, ausserdem
3. Oxanilid, $C_6H_5NH.CO.CO.NHC_6H_5$, und
4. geringe Mengen niedriger schmelzender Producte isoliren konnten.

X. Diparaäthoxyphenyl-α-δ-diacipiperazin,

$$C_2H_5.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_6H_4OC_2H_5.$$

Im vorigen Jahre war eine Säure beschrieben worden, die als Nebenproduct auftrat, als ungereinigtes Aethoxyphenylglycin erhitzt worden war. Es wurde damals die Absicht ausgesprochen, die vermuthungsweise angegebene Constitution der Säure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu beweisen:

$$C_2H_5.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2-COOH\\CH_2-CO\end{matrix}\quad\begin{matrix}H.C_6H_4OC_2H_5\\|\\N\end{matrix}$$

$$-H_2O = C_2H_5O.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_6H_4OC_2H_5.$$

Zu diesem Behufe wurde die Säure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang im Oelbade auf 150° erhitzt. Aus der erkalteten klaren, etwas gelblich gefärbten Lösung fällte Wasser ein Harz, welches sich am Boden absetzte. Dasselbe wurde mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. Die ersten Krystallisationen gaben Antheile, welche bei 134° schmolzen und möglicherweise Phenacetin (Schmp. 135°), $C_2H_5.O.C_6H_4NH.COCH_3$, waren. Die zweite Ausscheidung gab nach dem Umkrystallisiren aus Benzol farblose, glänzende Tafeln, welche nach dem Waschen mit Ligroïn zwischen 177—178° schmolzen. Obwohl die Menge des erhaltenen Körpers wegen der geringen Menge Säure, welche wir zu seiner Darstellung verwenden konnten, zu einer Analyse nicht ausreichte, so ging doch aus dem Verhalten des Productes und seiner Unlöslichkeit in Alkalien hervor, dass wir es mit einem Piperazin, und zwar nicht mit dem früher als Hauptproduct erhaltenen α-γ- (Schmp. 265°), sondern mit einem isomeren, also jedenfalls dem α-δ-Derivate zu thun haben.

XI. Diphenyl-α-δ-diacipiperazin,

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

Hr. S. Friedland hat diesen Körper wiederholt dargestellt, um sein Verhalten gegen salpetrige Säure zu untersuchen.

Bezüglich der als Ausgangsmaterial verwendeten Phenylimidodiessigsäure ist nachzutragen, dass man dieselbe nach dem früher angegebenen Verfahren [1]) mit einer Ausbeute von 50—60 pCt. erhält, wenn man statt 1 Mol. Natriumacetat 1½ Mol. Natriumcarbonat und so viel Wasser, dass sich in der Hitze Alles auflöst, als Reactionstemperatur die Grenzen 110—120° verwendet und die Reactionsmasse später durch fractionirte Ausfällung mit Salzsäure verarbeitet. Rasche Ausführung aller Operationen ist geboten, weil sonst Zersetzung stattfindet. Aus dieser zweibasischen Säure wurde mit 50 pCt. Ausbeute das Monoanilid dargestellt. Zur Vermeidung der Bildung des Dianilids [2]) ist es nothwendig, rasch von 140—150° auf 170 bis 180° zu erhitzen, im Uebrigen wurde die früher angegebene Methode beibehalten.

Die Ueberführung des Monoanilids in das Piperazin geht nicht sehr glatt vor sich, da leicht Verharzung eintritt.

$$1\ \text{Mol.}\ C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2.CONH.C_6H_5\end{matrix}$$

3 Mol. Benzol und 3 Mol. Essigsäureanhydrid wurden in ein auf 150—160° erhitztes Oelbad gebracht und am Rückflusskühler etwa 3 Stunden (bis alles geschmolzen war) erhitzt. Die noch heisse Masse wurde mit Aether in reichlicher Menge übergossen, gut durchgeschüttelt und nun von den schmierigen Producten abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, mit Ammoniumcarbonat gewaschen und zuletzt unter Zubülfenahme von Knochenkohle wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an reinem Piperazin (Schmp. 152°) schwankte zwischen 10 und und 40 pCt. Der zweite Weg, der zu dem genannten Piperazin führte, lieferte in Bezug auf die Ausbeute kein besseres Resultat.

Es wurde zunächst mit einer Ausbeute von 90 pCt. das Anilid, $C_6H_5NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$, dargestellt, indem 2 bis 2.5 Mol. Anilin, 1 Mol. Chloressigsäure und 1 Mol. entwässertes Natriumacetat während 6 Stunden auf 150—160° erhitzt wurden. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Wasserdampf destillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Aus diesem Anilid entstand zwar bei der Einwirkung von Chloressigsäure bei 140—150° die Säure

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

aber bei ihrer Reinigung waren grosse Verluste unvermeidlich.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1798.

[2]) Vergl. diese Berichte XXII, 1800.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperazin wurde in Eisessiglösung vorgenommen, dabei wurde möglichst gekühlt und die 2 Mol. Kaliumnitrit entsprechende Menge in fein gepulvertem Zustande und möglichst kleinen Portionen eingetragen. Durch Fällen mit Wasser wurde ein röthlich-gelber Körper erhalten, welcher bei 92° zu schmelzen begann und sich bei 120° zersetzte. Seine Menge betrug 60 pCt. Durch Auflösen in heissem Xylol wurde der Körper gereinigt. Beim Erkalten der Lösung schied sich zunächst etwas unverändertes Piperazin aus, dann wurde die Lösung concentrirt und mit Ligroïn gefällt. So wurden goldgelbe Blättchen erhalten, welche bei 93° zu schmelzen begannen und bei 98° zersetzt waren. Dieses Product war in Aceton, Benzol, Chloroform, Alkohol, Aethylenbromid leicht, in Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Aether schwer, in Ligroïn gar nicht löslich. Die Substanz zeigte die Liebermann'sche Reaction nicht. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	72.1	72.7	72.5 pCt.
H	5.3	4.5	5.0 »

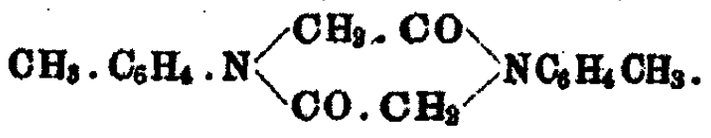
Es war darnach kein Stickstoff und kein Sauerstoff eingetreten. Das Studium dieses interessanten, intensiv gelb gefärbten, möglicherweise chinonartigen Körpers wird fortgesetzt.

318. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate des Orthotolylglycins.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

XII. Orthoditolyl-α-γ-diacipiperazin,

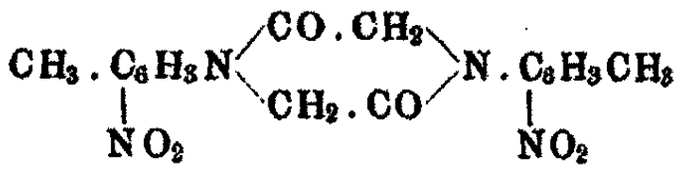


Nach dem früher angegebenen Verfahren hat Hr. J. Woznicki das Orthotolylglycin mit 40 pCt. der theoretischen Ausbeute und aus diesem durch Erhitzen das Piperazin mit 63.6 pCt. der theoretischen Ausbeute dargestellt. Abenius und Widman haben bekanntlich angegeben, dass sie auf diesem Wege gar kein Piperazin erhalten haben.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure ergab das Piperazin unverändert: 1) als die Mischung desselben mit Natriumnitrit in feingepulvertem Zustand in kalte concentrirte Schwefelsäure allmählich eingetragen wurde; 2) als derselbe Versuch mit Eisessig als Lösungsmittel wiederholt wurde; 3) als zur Lösung des Piperazins in concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung die Nitritmenge in Wasser gelöst zugegeben wurde; 4) als letztere in die Eisessiglösung des Piperazins eingegossen wurde. Diese Resultate sind wohl hauptsächlich aus der Schwerlöslichkeit des Piperazins zu erklären.

Nun wurde das Piperazin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei -3^0 bis $+2^0$ die aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelten Gase eingeleitet. Bei Verwendung von 5 g Base dauerte der Process zwei Stunden. Eiswasser schied ein Pulver aus, welches sich bei ungefähr 234° unter Schmelzen zersetzte. Der Körper war in Alkalien unlöslich. Eine Reihe systematisch durchgeführter Versuche ergab als Reinigungsmethode: Auskochen mit Chloroform, Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig. Der Schmelzpunkt wurde constant bei 253—254°. Die Substanz war in Alkohol, Benzol und Xylol wenig, in Wasser, Ligroïn und Aether gar nicht, in Chloroform schwer, in Eisessig und Aceton reichlich löslich.

Die Analyse ergab Zahlen, nach welchen die Verbindung die Formel



haben muss.

	Berechnet	Gefunden	
C_{18}	56.2	56.6	56.9 pCt.
H_{16}	4.2	4.5	4.5 »
N_4	14.6	—	— »
O_6	—	—	— »

Aus den Chloroformlösungen schieden sich Krystalle ab, welche durch Benzol in Antheile vom Schmp. 202—205° und 196—199° zerlegt werden konnten und noch nicht näher untersucht sind.

Beim Einleiten von salpetriger Säure (s. o.) in die Lösung des Piperazins in Schwefelsäure ohne künstliche Abkühlung wurde eine Temperatursteigerung bis zu 40° beobachtet. Wasser fällte aus der Reactionsmasse einen fast weissen, flockigen Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen bei 285° noch nicht geschmolzen war und lediglich bei 245° ein spurenweises Erweichen zeigte. Soda löste die Verbindung nicht. Beim Kochen mit diesem Reagenz nahm der Körper eine orangerothe Farbe an. Bei der Reinigung dieser Producte mit heissem Chloroform wurden aus der Lösung Antheile ge-

wonnen, welche bei 240° ihre Farbe änderten und zwischen 262—265° schmolzen. Das in Chloroform ungelöste war ebenso in Wasser, Ligroïn, Aether, Alkohol, Benzol und Xylol unlöslich, etwas löslich in heissem Aceton, Aethylenbromid und Eisessig, reichlicher löslich in heissem Anilin und Nitrobenzol. Durch Umkrystallisiren aus Anilin, wobei die Verbindung sich tief orangeroth färbte, wurden Krystalle erhalten, welche nach dem Waschen mit Aether und Auskochen mit Alkohol heller wurden und gegen 290° erweichten, aber nicht vollständig schmolzen. Da das Anilin auf den Körper einzuwirken schien, wurde Nitrobenzol als Lösungsmittel verwendet. Es resultirten nahezu farblose Krystalle, welche oberhalb 300° schmolzen und im Verbrennungsrohr explodirten.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate sind aus letzterem Grunde noch nicht ganz zuverlässig. Doch geht aus ihnen hervor, dass der Körper stickstoffreicher als der zuvor beschriebene ist.

	Berechnet			Gefunden					
	I.		II.		I.		II.		
für	C_{18}	50.2	für C_{18}	54.3	—	49.8	49.6	54.0	54.5 pCt.
	H_{16}	3.7	H_{16}	4.0	—	3.9	3.8	4.1	4.4 »
	N_5	16.3	N_5	17.6	17.4	—	—	—	— »
	O_8	—	O_8	—	—	—	—	—	— »

Die beiden beschriebenen Körper geben die Liebermann'sche Reaction nicht. Nebenproducte, welche bei ungefähr 275° schmolzen, sind vorläufig noch nicht näher untersucht.

Vorausgesetzt, dass die gegebenen empirischen Formeln in der That die Zusammensetzung der Körper ausdrücken, so hätten wir nur bei solchen Piperazinen, in welchen die Parastellung des Phenyls frei ist, Producte, welche sehr hoch schmelzen und die Liebermann'sche Reaction nicht geben. Diese Körper sind entstanden durch Einleiten von Salpetrigsäuregas, dabei können sich Nitrogruppen bilden und es wäre dann das sub IV beschriebene Product aus:

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4\overset{2}{N}<\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}>\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3$$

$$\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}>C_6H_3N<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>NC_6H_3<\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}.$$

Die Auflösung der für die aus Diphenyl-α-β-diacipiperazin (Kap. XLVI) und die oben beschriebene aus Orthotolyl-α-γ-diacipiperazin erhaltenen Verbindungen gegebenen empirischen Formeln kann vor der Reduction dieser Körper nicht gegeben werden.

XIII. Orthotolylimidodiessigsäure,

$$C^{1}H_3 . C_6H_4 N^{2} < \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}.$$

Dieselbe diente den HHrn. Branda und Stiwotowski als Ausgangsmaterial zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Derivate. 1 Mol. Tolylglycin, 1 Mol. Chloressigsäure und 1½ Mol. trockenes Natriumcarbonat wurden gemischt und mit wenig Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Bei 120° begann die Kohlensäureentwickelung lebhafter zu werden. Unter abermaligem Zusatz von Wasser, sodass die Masse immer in Lösung blieb, wurde die Temperatur des Bades während anderthalb Stunden auf 135—140° gesteigert, sodann die erkaltete Masse in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die zuzusetzende Menge Salzsäure ergab sich aus der Tropäolinreaction. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Ligroïn wurden glänzende, weisse Krystalle erhalten, welche zwischen 158 und 162° unter Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute betrug 75 g aus 100 g Glycin.

Ber. für $C_{11}H_{13}NO_4$		Gefunden			
N	6.3	6.3	6.4	6.4	6.6 pCt.

Die Krystalle waren unlöslich in Ligroïn, kalter verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leichter löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, heissem Benzol. Alkalien lösten die Verbindung ebenfalls leicht.

XIV. *o*-Tolylimidodiessigsäuremonotoluid,

$$CH_3 . C_6H_4 N < \begin{matrix} CH_2CONH . C_6H_4 . CH_3 \\ CH_2 . COOH \end{matrix}.$$

1 Mol. der zweibasischen Säure und 1 Mol. Toluidin wurden in ein auf 120° erwärmtes Oelbad gebracht und etwa 1 Stunde auf 150° erhitzt (bei höherer Temperatur trat Kohlensäure auf).

Die Reactionsmasse wurde mit Alkali aufgenommen und das alkalische Filtrat mit Salzsäure genau zersetzt. Es schieden sich schwach rosa gefärbte Krystalle aus, welche aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und mit Aether gewaschen wurden. Die Krystalle schmolzen zwischen 146 und 148°. Sie waren unlöslich in Ligroïn und verdünnter Salzsäure, sehr schwer löslich in Aether, löslich in Chloroform, Aceton, heissem Alkohol und in concentrirter Salzsäure beim Kochen. In Alkalien waren dieselben ebenfalls löslich und konnten dadurch von dem gleichzeitig entstandenen Ditolid getrennt werden.

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_3$		Gefunden					
C	69.2	69.2	69.3	69.4	—	—	pCt.
H	6.4	6.8	6.7	6.6	—	—	»
N	9.0	—	—	—	9.3	9.4	»

o-Tolylimidodiessigsäureditoluid,

$$CH_3 . C_6H_4N\!<\!\begin{matrix}CH_2 . CONH . C_6H_4CH_3\\ CH_2 . CONH . C_6H_4CH_3\end{matrix}$$

Der sub XIV genannte in Alkalien unlösliche Theil der Reactionsmasse wurde mit Aether gelöst und dadurch krystallinisch erhalten. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether wurde der Körper rein erhalten. Er schmolz zwischen 149 und 150° und zeigte mit Ausnahme von Alkalien dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Monotolid.

Ber. für $C_{25}H_{27}N_3O_3$		Gefunden		
C	74.8	74.8	75.2	74.4 pCt.
H	6.7	6.7	6.9	6.9 »

XV. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Orthotolylimidodiessigsäuremonotoluid.

Hr. Bick erhitzte 1 Mol. des Monotoluides mit 1 Mol. Benzol und 1 Mol. Essigsäureanhydrid. Nach der analogen Reaction in der Phenylgruppe hätte die Verbindung

$$CH_3C_6H_4N\!<\!\begin{matrix}CH_3-CO\\ CH_2-CO\end{matrix}\!>\!NC_6H_4CH_3$$

entstehen müssen. Es resultirte ein dunkelbraunes Oel. Da dasselbe auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war, wurde es im Vacuum destillirt. Das Destillat erstarrte theilweise und aus ihm wurden durch Aether farblose Krystalle erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 245—246° schmolzen. Dieselben waren unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol und kochendem Chloroform. Die Analyse ergab Zahlen, welche nicht auf das Piperazin, sondern auf Ditolylharnstoff

$$C_7H_7NH . CO . NH . C_7H_7$$

stimmten.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$		Gefunden
C	75.0	75.2 pCt.
H	6.7	6.9 »

Die Verbindung ist in der That identisch mit dem Di-*o*-Tolylharnstoff, von welchem Neville und Winther den Schmp. 243°, Lachmann 250°, Barr 256°[1]) angeben.

Die Bildung der Substanz aus dem Tolid ist keine ganz glatte, indem bei der Destillation ein stark nach Carbylamin riechender Rückstand bleibt. Die Reaction zeigt jedenfalls wieder in auffallender Weise den Einfluss der Methylgruppe, welcher die Ringschliessung verhindert.

---

[1]) Vergl. Beilstein, II, S. 323.

XVI. Phenyl-o-tolyl-αγ-diacipiperazin,

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3.$$

Diese Substanz wurde bereits von Abenius[1]) dargestellt und zwar durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetyl-*o*-tolylglycin:

$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix}HO.COCH_2\\Cl.CH_2.CO\end{matrix}>N.C_6H_4CH_3$$

$$= HCl + H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3$$

Die an anderer Stelle entwickelten theoretischen Betrachtungen veranlassten uns zuzusehen, ob derselbe Körper entsteht, wenn man *o*-Toluidin auf Chloracetylphenylglycin im Sinne folgender Gleichung einwirken lässt:

$$CH_3.C_6H_4NH_2 + \begin{matrix}HO.CO.CH_2\\Cl.CH_2.CO\end{matrix}\Big\rangle NC_6H_5$$

$$= HCl + H_2O + CH_3.C_6H_4N\Big\langle\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}\Big\rangle NC_6H_5.$$

Wir liessen daher gleiche Molekeln der beiden Ingredienzien bei Gegenwart der berechneten Menge Natriumacetat zur Bindung der abgespaltenen Chlorwasserstoffsäure in der Hitze auf einander einwirken und bekamen, nachdem das Reactionsproduct mit Wasser ausgekocht worden war, eine krystallinische Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol feine Nadeln darstellte, die bei 165 bis 166° schmolzen. Die Vergleichung der Eigenschaften dieser Substanz mit denjenigen, welche Abenius für das oben angeführte Piperazin beschreibt, liessen keinen Zweifel, dass die Verbindungen identisch waren. Es ist dies insofern wichtig, als in diesem Körper ein Repräsentant einer Verbindungsklasse vorliegt, in welcher zwei »asymmetrische« Stickstoffatome in einer geschlossenen Kette enthalten sind, von denen jedes ein anderes aromatisches Radical bindet.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem., 40, 442.

314. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate des Paratolylglycins.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

XVII. Paratolylglycin, $CH_3^1C_6H_4NH^4.CH_2COOH$.

Hr. Ostoloki sollte die Bedingungen feststellen, unter welchen dieser Körper am glattesten in das schon bekannte *p*-Ditolyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin[1]), $CH_3.C_6H_4N<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$, Schmelzpunkt 252—253°, überginge.

Abenius erwähnt, dass sowohl diese Methode (P. Meyer) als seine Methode aus dem Brom- bezw. Chloracettoluid eine sehr unbefriedigende Ausbeute gaben.

Das Glycin wurde in reichlicher Ausbeute aus Chloressigsäure, Natriumacetat und Paratoluidin erhalten und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt (Schmp. 166—168°). Nach den früher in Bezug auf das Orthotolylglycin mitgetheilten Beobachtungen schien es gerathen, die Ueberführung in das Piperazin durch mässige Steigerung der Temperatur vorzunehmen. Es wurde zuerst längere Zeit auf 110—120°, später auf 200° (3—4 Stunden) erhitzt. Die so erhaltene glasige Masse wurde mit Aether stark durchgerieben und ging dabei in ein krystallinisches Pulver über. Dasselbe wurde durch Waschen mit Aether vollständig farblos und zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nachdem zur Entfernung etwa unzersetzten Glycins eine halbe Stunde mit concentrirtem Ammoniak ausgekocht worden war, wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die dadurch erhaltenen feinen, farblosen Nadeln schmolzen jedoch schon zwischen 208 und 210° und konnten daher unmöglich das gesuchte Piperazin sein. Der Körper war in Wasser und in Ammoniak schwer löslich, leicht löslich dagegen in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. Seiner Zusammensetzung nach ist er das

Imid des Paratolylglycins,

$CH_3.C_6H_4NH.CH_2.CO.NH.CO.CH_2NHC_6H_4CH_3$.

Ber. für $C_{18}H_{21}N_3O_2$		Gefunden				
C	69.5	69.2	69.2	—	—	pCt.
H	6.7	7.0	6.8	—	—	»
N	13.5	—	—	14.1	14.0	»

[1]) Vergl. Abenius, loc. cit. p. 433.

Vermuthlich ist diese Verbindung aus dem primär entstandenen Anhydrid:

$$CH_3 . C_6H_4NH . CH_2CO . O . CO . CH_2NH . C_6H_4CH_3$$

durch die Einwirkung des zur Reinigung verwendeten concentrirten Ammoniaks entstanden. Als die Reactionsmasse auf 215—220° erhitzt worden war, entzog ihr Ligroïn ein Product, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether zwischen 142 und 145° schmolz und möglicher Weise das gesuchte Anhydrid darstellt.

Bemerkenswerth ist die Beständigkeit des beschriebenen Imids. Sowohl beim Erhitzen mit concentrirter wässeriger als alkoholischer Kaliumhydratlösung konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden. Der Rückstand schmolz glatt bei 210°. Das alkalische Filtrat gab mit Salzsäure keine Fällung und liess auch nichts in den zum Ausschütteln verwendeten Aether übergehen. Als das Imid mit concentrirter Salzsäure gekocht wurde, löste es sich auf, plötzlich aber erstarrte das Ganze in der Hitze zu einer weissen krystallinischen Masse, welche ebenfalls aus dem unveränderten Imid (Schmp. 208—210°) bestand. Die abfiltrirte salzsaure Lösung enthielt weder Chlorammonium, noch ein nach der Neutralisation in Aether lösliches Product.

Hr. Chatzkelewitsch, welcher die Arbeit zur Zeit fortsetzt, fand, dass das erwähnte Paratolylglycin durch Erhitzen auf 230—250° in das erwartete Piperazin übergeführt wurde, welches aus heissem Alkohol in feinen weissen Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig den Schmelzpunkt 254° zeigten, erhalten werden konnte. Beim weiteren Verdampfen der alkoholischen Lösungen wurden Antheile erhalten, welche beträchtlich niedriger schmolzen. Ebenso schmolzen die Producte niedriger (bei etwa 184°), die durch kürzeres Erhitzen des Glycins auf Temperaturen von 200—220° erhalten wurden. Wir werden auf dieselben später zurückkommen.

XVIII. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das *p*-Tolylglycin.

Hr. Kokeli, welcher mit der Ausführung dieser Versuche beschäftigt ist, fand bis jetzt, dass das Glycin hierbei eine partielle Spaltung erleidet. Gleiche Moleküle der Ingredienzien wurden eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Masse wurde sodann mit kaltem Wasser übergossen und mit Ammoniak behandelt. Der mit verdünntem Ammoniak ausgewaschene Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 147°.

Ob Acet-*p*-toluid (Schmp. 147°) oder das zuvor erwähnte Anhydrid vorliegt, muss weiter entschieden werden. Aus den ammoniakalischen Filtraten, welche zunächst mit Aether ausgeschüttelt wurden, fiel auf Salzsäurezusatz eine neue Säure, welche aus Alkohol umkrystallisirt

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE ORSAY

zwischen 219—222° schmolz, vor dem Schmelzen jedoch sich etwas zersetzte. Die Leichtlöslichkeit in Alkalien charakterisirt diesen Körper als eine Säure. Seine Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt.

XIX. Paratolylphenyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin,

$$CH_3 . C_6H_4N<\begin{matrix}CO—CH_2\\CH_2—CO\end{matrix}>NC_6H_5.$$

5 g Bromacetylphenylglycin, 2 g *p*-Toluidin und 2 g entwässertes Natriumacetat wurden so lange auf 140—150° erhitzt, bis die geschmolzene Masse wieder fest wurde. Die feste Masse wurde mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so feine farblose Nädelchen, welche glatt bei 220—221° schmolzen und in Alkalien unlöslich waren. Der Körper stellt jedenfalls das gesuchte Piperazin dar. Aus den alkoholischen Mutterlaugen war eine zweite Substanz nicht zu isoliren.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	72.9	72.9 pCt.
H	5.7	6.0 »

Wir wollten nun denselben oder einen isomeren Körper aus Chloracetyl-*p*-tolylglycin und Anilin darstellen. Hierbei zeigte sich aber ein abweichendes Verhalten gegenüber der Phenylverbindung. 7 g in Aether gelöstes Chloracetylchlorid wurden allmählich unter Umschütteln mit 10 g fein gepulvertem *p*-Tolylglycin versetzt. Nach dem Verjagen des Aethers wurde mit heissem Wasser versetzt; da sich die Masse hierin nicht löste, wurde die Lösung durch Zusatz von Alkohol bewerkstelligt. Beim Erkalten schieden sich schöne weisse Nadeln aus, welche bei 162° schmolzen, in Alkalien unlöslich waren und Chlor enthielten. Danach vermutheten wir, dass statt des nach der Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2COOH\\H\end{matrix} + Cl . CO . CH_2Cl$$

$$= HCl + CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2COOH\\COCH_2Cl\end{matrix}$$

erwarteten Chloracetyltolylglycins das von Tommasi [1]) beschriebene Chloracettoluid entstanden war:

$$CH_3 . C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2COOH\\H\end{matrix} + Cl . CO . CH_2Cl$$

$$= CH_3 . C_6H_4N<\begin{matrix}COCH_2Cl\\H\end{matrix} + [ClCH_2COOH?].$$

[1]) Bull. soc. chim. 19, 400.

Zur Bestätigung dieser Auffassung der eigenthümlichen Reaction erhitzten wir 2.5 g der neuen Verbindung mit 1 g Anilin und 1 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde lang auf 140—150°, bis die geschmolzene Masse wieder fest geworden war. Nach dem Auskochen mit Wasser, Umkrystallisiren aus Alkohol wurden farblose, harte, federartig gruppirte Prismen erhalten, welche chlorfrei waren und bei 165° schmelzen. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche den Körper als

Phenylglycin-*p*-toluid,
$CH_3C_6H_4.NH.CO.CH_2NHC_6H_5$

erscheinen lassen:

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	75.0	74.7 pCt.
H	6.7	6.8 »

Diese Reaction zeigt daher, wie aus der oben gegebenen Gleichung ersichtlich ist, einen gewissen Parallelismus mit der sub XVIII erwähnten Spaltung des Paratolylglycins durch Essigsäureanhydrid. Die aus Stickstoff durch die CH_2-Gruppe verbundenen Reste werden durch die Gruppe CO des Acetanhydrides bezw. Chloracetylchlorids verdrängt. In dieser Reaction unterscheidet sich also das Paratolylglycin ganz wesentlich vom Orthotolylglycin, dessen Verhalten sub XVI angegeben ist. Dadurch wird es auch verständlich, warum die Ueberführung der Paraverbindung in das sub XVII beschriebene Diacipiperazin erheblich schwieriger sich vollzieht.

XX. Paratolylimidodiessigsäure, $\overset{1}{C}H_3C_6H_4.\overset{4}{N}<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$.

Diese Substanz wurde von Hrn. A. Wershbinsky aus *p*-Tolylglycin dargestellt. Das hierzu nothwendige Glycin wurde nach vielfach variirten Versuchsbedingungen schliesslich am besten auf folgendem Weg erhalten:

50 g Toluidin, 50 g Chloressigsäure (statt der berechneten 45 g) und 70 g Natriumacetat wurden in der Weise verarbeitet, dass letzteres in wenig Wasser gelöst, mit dem Toluidin versetzt und unter tüchtigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis sich eine Emulsion gebildet hatte. Dazu kam die concentrirte wässerige Lösung der Chloressigsäure und nun wurde ungefähr 2 Stunden erhitzt. Dabei wurde schon in der Hitze die Masse ziemlich consistent. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag zwischen 166 bis 168°. Die Ausbeute betrug 30—35 g.

Zur Gewinnung der zweibasischen Säure wurden 20 g Glycin in Wasser, welchem 26 g Natriumcarbonat zugesetzt waren, gelöst und

dieses Gemisch vorsichtig zu einer 20 g Chloressigsäure enthaltenden wässrigen Lösung hinzugegeben. Die Masse wurde allmählich auf 115—120°, später auf 130—135° erhitzt. Die Reaction dauerte zwei Stunden. Auch hier musste zur Vermeidung von Nebenreactionen die Temperatur genau eingehalten, beziehungsweise dafür gesorgt werden, dass die Masse immer in Lösung blieb. Aus der erkalteten Masse fällte concentrirte Salzsäure im Ueberschuss einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher beim Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch wurde und sich rasch absetzte. Schleimige Bestandtheile verhinderten manchmal das Krystallisiren der zweibasischen Säure, so dass es vorzuziehen ist, mit Salzsäure fractionirt zu fällen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden schön ausgebildete farblose Nadeln erhalten, welche bei 100° Wasser abgaben und sich zwischen 137 und 144° unter Schmelzen zersetzten. An der Luft verharzten dieselben nach kurzer Zeit. Die Lösung dieser Substanz in Ammoniumcarbonat wurde durch Salzsäure wieder amorph gefällt. Diese Fällung gab beim Umkrystallisiren aus Aether rasch verharzende Krystalle. Ebenso unbeständig waren die durch fractionirte Fällung der ätherischen Lösung mit Ligroïn erhaltenen Krystalle, welche zwischen 138 und 141° schmolzen. Da die Krystalle auch im Exsiccator sich in ein nach Toluidin riechendes Harz verwandelten, so musste von der Analyse abgesehen werden. Aus den im folgenden beschriebenen Reactionen ist es jedoch ganz sicher, dass die gesuchte Tolylimidodiessigsäure vorlag.

Die Säure ist in kaltem Aether und Aceton, in heissem Chloroform, Wasser und Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Ligroïn, Benzol und Xylol. 20 g Glycin hatten 35 g der zwischen 135 und 140° schmelzenden Säure, welche aus Ammoniumcarbonatlösung durch Salzsäure gefällt war, ergeben.

12 g dieser Säure wurden mit 6 g *p*-Toluidin verrieben und unter Umrühren zwei Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Dabei entwich in geringer Menge Kohlensäure. Die Masse erstarrte zu einem Harzkuchen, welcher mit kochendem Ammoniak extrahirt wurde, bis eine abfiltrirte Probe mit Salzsäure keine Fällung mehr zeigte. Der Rückstand ist vermuthlich das Ditoluid:

$$CH_3 . C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_2CONHC_6H_4CH_3\\CH_2CONHC_6H_4CH_3\end{matrix}.$$

Aus der sich rasch roth färbenden ammoniakalischen Lösung fällte Salzsäure einen voluminösen, amorphen Niederschlag, welcher wieder in Ammoniumcarbonat gelöst und durch Salzsäure gefällt wurde. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden sehr schöne lange Nadeln erhalten, welche nach dem Waschen mit Aether als seidenglänzende, verfilzte Krystallmasse zurückblieben.

Die Säure schmolz unter Zersetzung bei 222°.

Die Analyse ergab die für die Formel

$$C^1H_3 . C_6H_4 . N^4\begin{cases} CH_2CO . N^1H . C_6H_4C^4H_3 \\ CH_2 . COOH \end{cases}$$

berechneten Werthe:

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3$	Gefunden 1. (XX)	2. (XXI)
C	69.2	69.5	69.0 pCt.
H	6.4	6.6	6.6 »

XXI. Paratolylimidodiessigsäuremonotoluid,

$$C^1H_3 . C_6H_4N^4 < \begin{matrix} CH_2CO . NHC_6H_4CH_3 \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

aus Tolylglycintoluid.

Hr. Kamisnicki stellte sich das Toluid aus 3 Mol. Toluidin und 1 Mol. Chloressigsäure mit 50 pCt. Ausbeute durch Erhitzen auf 140° dar. Nach dem Waschen mit heissem Wasser war die Verbindung rein.

$C^1H_3C_6H_4N^4H . CO . CH_2 . N^1H . C_6H_4^4CH_3$. Schmp. 136° [1]).

1 Mol. des Toluids wurde mit 1 Mol. Natriumacetat und 3 Mol. Chloressigsäure auf 135—145° während einer Stunde erhitzt. Die erstarrte Masse wurde mit Natronlauge ausgekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden Nadeln erhalten, welche bei 222° schmolzen. Die Säure war wie die oben beschriebene in kaltem und heissem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform schwer, in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Aceton und Ligroïn löslich. Die Analyse ergeb die sub XX 2 angegebenen Werthe. Die Ueberführung dieser Säure in das $\alpha\delta$-Diacipiperazin durch Essigsäureanhydrid ist im Gange.

[1]) Vergl. P. Meyer, diese Berichte VIII, 1158.

315. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate des α- und β-Naphtylglycins.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

XXII. α-Dinaphtyl-α-γ-diacipiperazin, $C_{10}H_7N<^{CO-CH_2}_{CH_2-CO}>NC_{10}H_7$.

Wir haben im vorigen Jahre[1]) mitgetheilt, dass beim Erhitzen des α-Naphtylglycins auf 230° nicht das erwartete Piperazin, sondern das Anhydrid entstand und kündigten den Versuch an, die Synthesen des Piperazins mittelst Essigsäureanhydrid zu bewerkstelligen.

Hr. Stefanowsky, welcher dieses Piperazin weiter studiren wird, nahm gleiche Moleküle α-Naphtylglycin und Essigsäureanhydrid, erhitzte 2—3 Stunden auf 200°, bis eine herausgenommene Probe sich in Ammoniak nicht mehr löste. Die Masse wurde dann mit Ammoniak gewaschen und hinterblieb als ein gelblich-grünes Pulver, welches nach dem Waschen mit Alkohol aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Durch nochmalige Krystallisation aus einem Gemenge von Alkohol und Eisessig wurde das Piperazin in glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 275° schmolzen und alle Eigenschaften zeigten, welche mittlerweile von Abenius[2]) für das aus Chloracetnaphtalid dargestellte mit unserem identische Piperazin beschrieben worden sind. Als das Piperazin (1 g) mit alkoholischem Kali (3 g in 30 g Alkohol) so lange erhitzt wurde, bis eine Probe mit Wasser keine Trübung mehr zeigte, und die Lösung eingedampft wurde, hinterblieb ein krystallinisches Kaliumsalz, welches in Wasser leicht löslich war und auf Zusatz von Salzsäure eine weisse Säure ausschied, welche kein Naphtylglycin, sondern jedenfalls die Spaltungssäure:

$$C_{10}H_7.N<^{CO.CH_2}_{CH_2COOH}>^{N.C_{10}H_7}_{H}$$

war, welche weiter untersucht werden soll. Auch das Verhalten des Piperazins gegen salpetrige Säure wird studirt.

XXIII. α-Naphtylimidodiessigsäure, $C_{10}H_7N<^{CH_2COOH}_{CH_2COOH}$.

Hr. Leykin fand zunächst, dass aus 1 Mol. Naphtylamin und 2 Mol. Chloressigsäure auch bei längerem Erhitzen und bei Anwendung grösserer Mengen Chloressigsäure lediglich Naphtylglycin entstand.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1808.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 40, 438.

Es wurde daher dieses letztere, welches man mit über 80 pCt. Ausbeute nach der von Jolles[1]) angegebenen Methode darstellen kann, mit 1 Mol. Monochloressigsäure und $1^1/_2$ Mol. Natriumcarbonat 2 Stunden lang auf 140° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und mit Salzsäure gefällt. Es schied sich ein Oel aus, welches mit Aether aufgenommen wurde. Die wiederum als Oel nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebene Säure wurde beim Uebergiessen mit Benzol, in welchem sie schwer löslich war, krystallinisch. Farblos wurde sie erhalten, als die concentrirte ätherische Lösung mit Benzol versetzt wurde. Dieses Präparat enthielt Krystallbenzol, welches sowohl durch die Analyse, als dadurch nachgewiesen wurde, dass die zum constanten Gewicht getrocknete Säure beim Erwärmen in der That Benzol abgab. Letzteres entweicht vollständig bei 100°.

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_4 + C_6H_6$		Gefunden (exsiccatortrocken)					
C	71.2	71.4	71.3	71.2	—	—	pCt.
H	5.6	6.1	5.8	6.2	—	—	»
N	4.2	—	—	—	4.7	4.6	»

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_4$		Gefunden (bei 100° getrocknet)
C	64.9	64.8 pCt.
H	5.0	5.2 »

Sowohl die benzolhaltige als die bei 100° getrocknete Säure schmolz unter Gasentwicklung bei 133—133.5°. Die Substanz war leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Xylol und Ligroïn. Eisenchlorid färbt die Lösungen roth, braun, grün (beim Erwärmen).

XXIV. α-Naphtylimidodiessigsäuredinaphtalid,

$$C_{10}H_7N{<}\begin{matrix}CH_2CONHC_{10}H_7\\CH_2CONHC_{10}H_7\end{matrix}$$

1 Mol. der zuvor erwähnten zweibasischen Säure und 1 Mol. Naphtylamin wurden 2 Stunden auf 140° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Ammoniak ausgezogen und der in Ammoniak unlösliche Theil, sowie die der Lösung mit Aether entzogenen Mengen aus Aether umkrystallisirt. Es hinterblieben farblose Krystalle, welche zwischen 200—202° schmelzen.

Ber. für $C_{34}H_{27}N_3O_2$		Gefunden	
C	80.2	80.6	79.8 pCt.
H	5.3	5.4	5.5 »

Dieses Dinaphtalid war löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, heissem Alkohol und Benzol; schwer löslich in Ligroïn. Eisenchlorid färbte die Lösung roth.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2371.

XXV. α-Naphtylimidodiessigsäuremononaphtalid,

$$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\,.\,NHC_{10}H_7\\ CH_2\,.\,COOH\end{matrix}$$

Aus der unter XXIV. erwähnten ammoniakalischen Lösung fällte Salzsäure einen rothgefärbten, öligen Niederschlag, welcher durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn fest wurde. Durch fractionirte Fällung gelang es, die Substanz fast farblos zu erhalten. Dieselbe konnte aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt werden und besass den Schmelzpunkt 197—199°. In Alkalien ist der Körper löslich. Beim Aufbewahren im Exsiccator zersetzt er sich allmählich, wodurch der Schmelzpunkt niedriger wird.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_3$	Gefunden
C 75.0	74.3 pCt.
H 5.2	5.6 »

XXVI. β-Dinaphtyl-α-γ-diacipiperazin,

$$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\ CO\,.\,CH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7.$$

Hr. Tager stellte sich das β-Naphtylglycin anfangs nach der von O. Jolles[1]) angegebenen Methode dar, konnte darnach aber nur etwa 30 pCt. Ausbeute erzielen. Durch folgendes Verfahren gelang es, die Ausbeute auf 70 pCt. zu erhöhen.

Die Monochloressigsäure wurde in Wasser gelöst und mit gepulvertem Naphtylamin versetzt, auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles geschmolzen war. Die dann auftretende dunkelrothe Lösung wurde noch in der Hitze mit Salzsäure versetzt und der entstandene Niederschlag unter weiterem Zusatz von Salzsäure in der Hitze in Lösung gebracht. Sodann wurde mit Natronlauge das überschüssige Naphtylamin gefällt und so lange mit Wasser ausgekocht, bis die Schmelzpunktsbestimmung ergab, dass nur dieses zurückgeblieben war. Die alkalische Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und dann durch Schwefelsäure zersetzt.

Das so erhaltene Glycin schmolz zwischen 130 und 136°. Will man dasselbe ganz rein haben, so dampft man die Lösung des Natronsalzes ein und fällt sie in concentrirtem Zustande mit Aether, welcher das Natronsalz in Form farbloser Krystalle ausscheidet. Das aus dem Natronsalz durch Schwefelsäure ausgeschiedene Glycin schmolz bei 133—136°. Zur Ueberführung in das Piperazin wurde das Glycin im Wasserstoffstrom allmählich auf 175°, zuletzt auf 220° erhitzt, dabei sublimirte ein Theil des Glycins und es verbreitete sich ein Geruch nach verbranntem Horn. Der Rückstand wurde gepulvert, mit Ammoniak ausgezogen, sodann mit Eisessig ausgekocht und zuletzt

[1]) Diese Berichte XXII, 2371.

wiederholt mit Alkohol ausgezogen. Es blieben farblose, stark glänzende Blättchen, welche erst oberhalb 360° sich zersetzten. Der Körper war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Analyse wurde er aus Anilin umkrystallisirt und mit Aether gewaschen.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2$		Gefunden					
C	78.7	78.6	78.5	78.4	—	—	pCt.
H	4.9	5.3	5.2	5.4	—	—	»
N	7.6	—	—	—	7.7	7.8	»

Beim anhaltenden Kochen mit alkoholischer Kaliumhydratlösung ging das Piperazin in Lösung. Nach dem Verjagen des Alkohols und Aufnehmen in Wasser fällte Salzsäure einen weissen Körper, welcher an der Luft verharzte, im Vacuum getrocknet bei 103—105° schmolz. Die Substanz löste sich vollständig in Ammoniak und fiel auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Sie stellt jedenfalls die Spaltungssäure dar:

$$C_{10}H_7 . NH\begin{cases} CH_2 CO . N . C_{10}H_7 \\ HO . CO . CH_2 \end{cases}$$

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass sich das β-Naphtylglycin beim Erhitzen ganz anders verhält als das α-Derivat. Es wurden nun noch einige Versuche mit ersterem angestellt und dabei constatirt, dass Kohlensäure nicht abgespalten wird. Da die Ausbeute an Piperazin keine grosse war, so wurde zunächst quantitativ nachgewiesen, dass die Summe der Gewichte des Rückstandes und des abgespaltenen Wassers dem Gewicht des in Arbeit genommenen Glycins gleich kam, aber keine andere Verbindung sich verflüchtigt hatte. Die Ausbeute wurde erhöht, als zunächst im Kohlensäurestrom langsam auf 138° und allmählich auf 150° erhitzt wurde, so lange sich bei dieser Temperatur noch Wasserabspaltung bemerken liess. Nun wurde die Temperatur auf 175° gesteigert; hierbei schied sich sehr wenig Wasser ab, die Masse blieb flüssig und enthält wahrscheinlich in diesem Stadium das Anhydrid des Glycins. Als nach einer Viertelstunde die Temperatur auf 220° gesteigert wurde, erstarrte der Kolbeninhalt und war in das Piperazin verwandelt.

XXVII. Einwirkung von Chloressigester auf β-Naphtylglycinnaphtalid.

Das β-Naphtylglycinnaphtalid ist bereits von Cosiner[1]) beschrieben. Die von ihm angewendete Methode eignete sich jedoch nicht zur Reindarstellung grösserer Mengen, weswegen Hr. Rendel folgende Reinigung angewendet hat:

Das nach Cosiner dargestellte rohe Naphtalid wurde zur Entfernung der Schmieren am Rückflusskühler mit wenig Alkohol ausge-

[1]) Diese Berichte XIV, 60.

kocht und dann aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Dabei hinterblieb eine kleine Menge farbloser Krystalle, welche zwischen 226—228° schmolzen und vermuthlich eine Acetylverbindung darstellen. Da das Naphtalid in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich war, wurde zu der im Folgenden beschriebenen Reaction Amylalkohol verwendet; dieselbe konnte nach folgenden Gleichungen α-γ-Diacipiperazin liefern.

I. $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CO-CH_2\\H\end{matrix}>NC_{10}H_7 + NaOC_5H_{11}$

$= HOC_5H_{11} + C_{10}H_7N<\begin{matrix}C-OCH_2\\Na\end{matrix}>NC_{10}H_7.$

II. $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CO-CH_2\\Na\end{matrix}>NC_{10}H_7 + ClCH_2COOC_2H_5$

$= NaCl + C_{10}H_7N<\begin{matrix}CO\,.\,CH_2NHC_{10}H_7\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}.$

III. $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CO\,.\,CH_2\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}$

$= C_2H_6O + C_{10}H_7\,.\,N<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_{10}H_7.$

Der Versuch ergab, dass die in II. und III. angegebenen Phasen nicht getrennt verfolgt werden konnten, sondern direct das Piperazin entstand.

Das Naphtalid wurde in Amylalkohol heiss gelöst und mit der berechneten Natriummenge versetzt. Die Lösung wurde auf 80° abgekühlt und dann die berechnete Menge Chloressigsäureäthylester zugegeben, dabei stieg die Temperatur auf 132°. Nachdem längere Zeit gekocht war, ergab Phenolphtaleïn neutrale Reaction; es wurde nunmehr der fast schwarz gefärbte Niederschlag abfiltrirt, mit Aether, Alkohol und heissem Wasser gewaschen, sodann mit Eisessig zur Entfernung unveränderten Naphtalides ausgekocht und aus Anilin umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle waren nach ihren Eigenschaften identisch mit dem erwarteten unter XXVI. beschriebenen

β-Dinaphtyl-α-γ-diacipiperazin, $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-CH_2\end{matrix}>NC_{10}H_7$.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2$		Gefunden				
C	78.7	78.9	79.0	78.8	78.6	— pCt.
H	4.9	5.1	5.0	4.8	5.2	— »
N	7.7	—	—	—	—	7.8 »

XXVIII. β-Naphtylglycin, $C_{10}H_7NH\,.\,CH_2COOH$.

Hr. Rosenblum stellte durch eine grössere Reihe von Versuchen fest, wie sich das zu der von ihm ausgeführten unter XXIX. beschriebenen Reaction nothwendige Glycin am besten erhalten liesse,

und gelangte schliesslich zu der auch von Hrn. Tager unter XXVI. mitgetheilten Methode. Da jedoch gerade die Unterschiede der primären Basen am prägnantesten in ihrem Verhalten zur Chloressigsäure bezw. der weiteren Zersetzung des Glycins sich documentiren, sollen hier noch einige Versuche angeführt werden.

Zunächst wurde constatirt, dass bei directer Einwirkung von einem Ueberschuss an Chloressigsäure lediglich *das Glycin und nicht* die zweibasische Säure

$$C_{10}H_7N(CH_2COOH)_2$$

sich bildet.

Als gleiche Moleküle Naphtylamin, Chloressigsäure und Natriumacetat bis zur vollständigen Schmelzung auf 105° erhitzt und sodann nach Zusatz von Wasser weiter auf die angegebene Temperatur erhitzt wurden, schied sich ein röthlichbraunes Oel ab, welches mit Wasser gewaschen wurde. Aus dem (sauren) Wasser schied sich beim Erkalten unverändertes Naphtylamin ab. Der Rückstand wurde theils mit Wasser, theils mit verdünntem Alkohol weiter ausgekocht und lieferte beim Erkalten der Lösungen Krystalle, welche zwischen 115 und 116° schmolzen, in Alkalien unlöslich waren und selbst von concentrirter Natronlauge nicht angegriffen wurden. Diese Eigenschaften stimmen mit denjenigen überein, welche O. Jolles[1]) für das von ihm dargestellte β-Naphtylaminsalz des β-Naphtylglycins,

$$C_{10}H_7NH.CH_2.COOH.NH_2.C_{10}H_7,$$

angiebt. Dieses auffallende Verhalten des Glycins, mit β-Naphtylamin ein so beständiges Salz (dasselbe wird erst durch Salzsäure zersetzt) zu bilden, gab O. Jolles Veranlassung, zur Darstellung des Glycins einen Ueberschuss von Naphtylamin zu verwenden. Durch Anwendung des Natriumsalzes gelang es jedoch Hrn. Rosenblum, die Ausbeute wie oben angegeben wesentlich zu erhöhen.

XXIX. β-Naphtylimidodiessigsäure, $C_{10}H_7N{<}^{CH_2COOH}_{CH_2COOH}$.

10 g Glycin wurden mit der berechneten Menge Natriumcarbonat in Lösung gebracht und mit der ebenfalls in Wasser gelösten Chloressigsäure unter fortwährendem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers auf 130—150° während zweier Stunden erhitzt. Die kalt filtrirte Lösung des Natriumsalzes wurde fractionirt mit Salzsäure gefällt und gab einen in Alkalien leicht löslichen harzigen Niederschlag, welcher durch Lösen in Ammoniumcarbonat und Fällen mit Salzsäure fester und heller wurde und sich zwischen 160 und 163° zersetzte. Da die Trennung von den Schmieren eine sehr mühsame war, wurde die Darstellung des Körpers sowohl ohne Wasserzusatz, als bei Gegen-

[1]) Diese Berichte XXII, 2372.

wart von Alkohol in der Druckflasche und im Einschmelzrohr, und auch mit Natriumacetat bei verschiedenen Temperaturen versucht, führte aber zu den gleichen Producten.

Um ein zur weiteren Verwendung genügend reines Präparat (40 pCt. Ausbeute) zu erhalten, muss die Schmelze nach dem Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure mit Aether tüchtig ausgewaschen werden, dann, nach vollständiger Entfernung der Schmieren, in Ammoniumcarbonat gelöst und durch Salzsäure gefällt werden. Das Präparat ist dann nahezu farblos und zersetzt sich zwischen 175 und 179°.

Zur Erlangung eines analysenreinen Productes wurde die Substanz in Aceton gelöst und mit Ligroïn gefällt. Die beim Reiben mit dem Glasstabe sich ansetzenden Krystalle wurden in Ammoniumcarbonat gelöst und mit Knochenkohle längere Zeit gekocht. Aus dem Filtrat fällte Salzsäure einen weissen Niederschlag, welcher an der Luft sich bald färbte, im Vacuum getrocknet den auch bei weiterer Reinigung constant bleibenden Zersetzungspunkt 182° aufwies. Nach dem Umkrystallisiren aus Aethylenbromid wurde die Säure analysirt:

Ber. für $C_{14}H_{14}NO_4$		Gefunden				
C	64.9	65.2	65.1	65.3	—	— pCt.
H	5.0	5.2	5.2	5.2	—	— »
N	5.4	—	—	—	5.9	5.7 »

Die Säure löst sich ausser in fixen und kohlensauren Alkalien in Alkohol, Aceton und heissem Aethylenbromid; schwer löslich ist sie in Aether, Chloroform und Xylol, unlöslich in Ligroïn, Benzol, verdünnter und concentrirter Salzsäure. Ihre Lösungen fluoresciren intensiv blauviolett.

---

316. O. Nastvogel: Weitere Beiträge zur Kenntniss der α-Anilidopropionsäure und α-Anilidonormalbuttersäure.

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

(Eingegangen am 21. Juni).

Im vorigen Jahrgang dieser Berichte[1]) habe ich bereits eine kurze Mittheilung über diese beiden Anilidosäuren, sowie deren Umwandlung in Piperazine gegeben. Ich bin heute, nachdem ich meine Untersuchungen im grösseren Massstabe wiederholt und vervollständigt habe, im Stande, im Detail hierüber referiren zu können.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1792.

XXXI. α-Anilidopropionsäureester.

4 Theile α-Brompropionsäureester werdem mit 5 Theilen Anilin im Wasserbade erhitzt. Nach einigen Minuten scheiden sich zahlreiche Krystalle des bromwasserstoffsauren Anilins ab, welche sich rasch vermehren; nach ungefähr 1½-stündigem Erhitzen und öfterem Umschütteln ist die Reaction beendet. Zu der noch heissen Reactionsmasse fügt man Wasser, um das ausgeschiedene Bromwasserstoff-Anilin zu lösen. Von dieser Lösung getrennt wird der Rohester bis zum Verschwinden der Anilinreaction mit verdünnter Essigsäure und schliesslich zur Entfernung der letzteren mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Chloralcium wird derselbe der fractionirten Destillation unterworfen. Der reine Ester, dessen Ausbeute eine sehr befriedigende ist, siedet ohne Zersetzung unter einem Druck von 757 mm bei 272° (Faden im Dampf), hat die bereits früher angegebenen Eigenschaften und verseift sich glatt mit Alkalien zu der

α-Anilidopropionsäure.

Um grössere Mengen dieser Säure zu erhalten, wurde von der Reinigung oder vielmehr Isolirung des Esters Abstand genommen und auf folgende Weise verfahren. Die nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren erhaltene Reactionsmasse wird lediglich durch einmaliges Waschen mit Wasser von dem grössten Theil des Bromwasserstoff-Anilins befreit und unter Zusatz von 2 Theilen Kaliumhydrat in 4—5 Theilen Wasser mit Wasserdampf destillirt. Diese Art der Verarbeitung schliesst auch das missliche Stossen aus, das meistens die Verseifungen begleitet. In ganz kurzer Zeit ist alles Oel verschwunden und es erübrigt nur noch, den Dampfstrom solange durch die Lösung zu führen, bis sich das übergehende Wasser nicht mehr beim Abkühlen trübt. Die zurückbleibende heisse Lösung wird bis zur Tropäolinreaction mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Säure in fast farblosen Blättchen ausscheidet. Nach dem Erkalten filtrirt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet, stellte die Säure ein derart reines Product dar, dass nochmaliges Umkrystallisiren in den meisten Fällen ganz unnöthig war. Die Ausbeute ist eine vorzügliche; die Säure zeigt, wie schon früher erwähnt, alle von Tiemann angegebenen Eigenschaften.

α-Anilidopropionsäureanilid.

Man erhitzt zur Darstellung dieses Körpers 5 Theile α-Anilidopropionsäure mit 8 Theilen Anilin an einem kurzen Rückflussrohr zum Sieden, und regulirt das Sieden so, dass das entstehende Wasser abdestilliren kann; wird kein Wasser mehr beobachtet, so kann die

Reaction als beendet gelten. Die Lösung des Anilids in überschüssigem Anilin wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, um etwa nicht umgesetzte Säure zu binden, und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Nun erstarrt die Masse beim Erkalten zu einem hellgelben Krystallkuchen. Dieser wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Löslichkeit des in silberglänzenden Nadeln anschiessenden Anilids ist schon erwähnt; ich möchte zu dieser Angabe nur noch die Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren beifügend erwähnen.

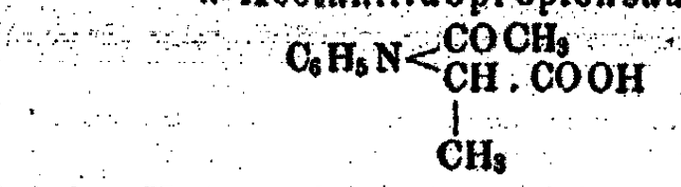
Die analogen Verbindungen der normalen Buttersäure wurden auf dieselbe Weise dargestellt, dabei natürlich die Mengenverhältnisse den Moleculargewichten entsprechend geändert.

XXXII. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Anilidopropionsäure.

Wie ich schon früher kurz mitgetheilt habe, entstehen beim Erhitzen der α-Anilidopropionsäure mit Essigsäureanhydrid 2 Körper, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach einem Diphenyldimethyldiacipiperazin entsprechen. Die Reaction wurde nun neuerdings mit grösseren Mengen durchgeführt und ergab nicht uninteressante Resultate. Nach der mannigfachsten Variirung der Versuchsbedingungen fand ich schliesslich folgende als die günstigsten:

30 g Säure und 21 g frisch destillirtes Essigsäureanhydrid werden in einer Retorte am aufsteigenden Rohr zwei Stunden im Oelbad auf 160°—180° erhitzt, hierauf bei 140° (im Oelbad) im Kohlensäurestrom die entstandene Essigsäure abdestillirt; sodann wird der Strom abgestellt und wiederum zwei Stunden auf 180° erhitzt, endlich von 140° beginnend und langsam bis 180° steigend im Kohlensäurestrom abdestillirt; nachdem man noch ½ Stunde diese Temperatur eingehalten, kann die Reaction als beendet betrachtet werden. Die hellbraun gefärbte Schmelze wird noch flüssig in das etwa vierfache Volum kalten Wassers gegossen und mit Ammoniak übersättigt. Es gehen hierbei etwa unzersetzte Anilidosäure, die gebildete Acetanilidopropionsäure und ein Theil des gewünschten Products in Lösung. Wird die harzige Schmelze einige Zeit unter Umschütteln mit Ammoniak erwärmt (ein grosser Ueberschuss ist zu vermeiden), so nimmt der in Ammoniak ungelöste Theil bald krystallinisches Aussehen an. Man lässt etwa ½ Tag stehen, filtrirt sodann, indem man erst mit sehr verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser wäscht. Der in Ammoniak ungelöste Antheil ist nach dem Trocknen nahezu farblos und bildet etwa 40 pCt. der angewandten Säure. Weitere Antheile werden dem ammoniakalischen Filtrat durch Aether entzogen.

α-Acetanilidopropionsäure,



Nach dem Verjagen des Aethers wird die eben erwähnte Ammoniaklösung bis zur stark sauren Reaction mit verdünnter Salzsäure gefällt. Das sich anfangs ausscheidende braune Oel erstarrt in der Kälte beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte das Product in farblosen grossen prismatischen Krystallen erhalten werden. Für die Analyse wurde die Säure jedoch nochmals aus heissem Benzol umkrystallisirt, woraus sie in Form von Blättchen ausfällt.

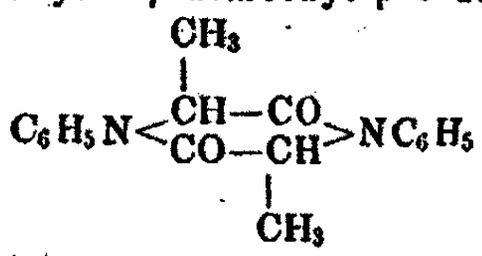
Dieselben schmolzen bei 143° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.
C	63.77 pCt.	63.91 pCt.	64.09 pCt.	—
H	6.28 »	6.31 »	6.36 »	—
N	6.76 »	—	—	6.62 pCt.

Die Säure ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, von kaltem Wasser und kaltem Benzol, sowie von Schwefelkohlenstoff wird sie wenig aufgenommen. Auch verdünnte Mineralsäuren lösen sie nicht in der Kälte.

Die Vermuthung, dass die Acetanilidosäure ein Zwischenproduct bei der Darstellung der Piperazine ist, welch' letztere aus ihr durch Abspaltung von Essigsäure glatt entstehen könnten, hat sich nach meinen Versuchen nicht bestätigt. Ich habe unter Anwendung der reinen Säure die Versuchsbedingungen nachzuahmen gesucht und nie Piperazin erhalten. Vielleicht gelingt es mir noch, durch Abspaltung der Essigsäure auf anderem Wege die Acetylsäure für die Piperazindarstellung nutzbar zu machen.

XXXIII. Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazin.



Schmelzpunkt 183.5° (uncorr.).

Nachdem sich bei Bereitung grösserer Mengen gezeigt hatte, dass die niedrigschmelzenden Fractionen in kochendem Wasser doch löslicher sind, als ich anfangs annahm, benutzte ich diese Eigenschaft, welche das hochschmelzende Piperazin nur in sehr geringem Maasse besitzt, um dieses zu isoliren.

Der in Ammoniak ungelöste Theil wurde so lange mit Wasser ausgekocht, bis der Rückstand über 170° zu schmelzen beginnt. Nach dem Trocknen einmal mit Aether angerieben und dann aus Aether umkrystallisirt, schmilzt die Substanz bei 180—181°, wie ich in der vorläufigen Mittheilung angab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol steigt der Schmelzpunkt jedoch bis 183.5°. Auch andere Lösungsmittel verändern diesen Punkt durchaus nicht und eine Probe, welche bei 200° im Oelbad in langen feinen Nädelchen erhalten wurde, schmolz ebenfalls bei 183.5°, so dass ich annehme, dass dies die dem Körper eigene Schmelztemperatur ist.

Zu den schon früher angegebenen Eigenschaften des Piperazins, wobei übrigens in Bezug auf die Löslichkeit in Salzsäure ein Versehen im Manuskript untergelaufen war, ist noch hinzuzufügen, dass dasselbe in concentrirter und mässig verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löslich ist. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfährt es keine Umwandlung.

XXXIV. Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazin.

Schmelzpunkt 144—146° (uncorr.)

Nach meinen früheren Angaben habe ich diesen Körper durch Fractioniren aus Aether erhalten. Auf diesem Wege gelangte ich zu einem krystallinischen farblosen Product, das bei 147—148° schmolz.

Nachdem sich gezeigt, dass sich dieser Körper in kochendem Wasser in geringer Menge löst, so wurde zur Isolirung desselben, wie ich schon oben erwähnte, dem in Ammoniak unlöslichen Theil die Hauptmenge der niedrig schmelzenden Antheile durch öfteres Auskochen mit einer grossen Menge Wasser entzogen. Die ersten Auskochungen lieferten ein völlig farbloses krystallisirtes Product, welches jedoch erst bis 150° oder noch höher völlig geschmolzen war. Später entzog das Wasser sogar Fractionen, die erst bis 160° völlig schmolzen. Diese Antheile wurden damals für ein Gemenge von dem oben erwähnten hochschmelzenden und dem niedrigschmelzenden Piperazin gehalten, was ich jedoch durch meine späteren Versuche nicht bestätigt fand. Es wurden sämmtliche Fractionen wieder mit Wasser ausgekocht und auf diese Weise ein bis 149° schmelzendes Product gewonnen. Nachdem dieses wiederholt in wenig Chloroform gelöst und mit absolutem Aether gefällt und hierdurch noch Beimengungen von höherem Schmelzpunkt entzogen worden waren, schmolz das Product bei 144—146°, wobei es etwa 5 Grade vorher zu sintern begann. Ich betrachte diesen Punkt noch nicht für definitiv, glaube aber kaum dass derselbe um mehr als 2 Grade von dem wirklichen differirt.

Die Elementaranalyse ergab dieselbe Zusammensetzung, wie sie früher dem Körper vom Schmelzpunkt 147—148° zuerkannt worden war:

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	73.47	73.15	73.28	— pCt.
H	6.12	6.12	6.1	— »
N	9.52	—	—	9.56 »

Dieser Körper, der in farblosen Nädelchen krystallisirt, zeigt gegen sämmtliche Lösungsmittel leichtere Löslichkeit als der vorhergenannte von gleicher Zusammensetzung.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erleidet der Körper ebenfalls keine Veränderung.

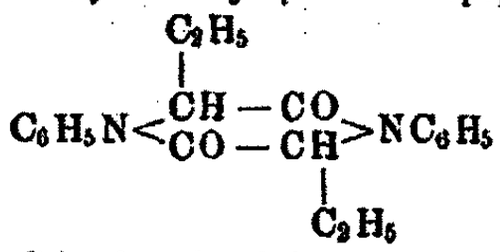
XXXV. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Anilidonormalbuttersäure.

Obgleich die Einwirkung von Essigsäureanhydrid hier nicht so günstig verläuft, wie bei der Anilidopropionsäure, so ist doch die Ausbeute an fassbaren Producten eine solche, dass man Einblick in die hier bestehenden Verhältnisse gewinnen kann.

27 g α-Anilidobuttersäure werden mit 16 g frisch destillirtem Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang im Oelbade am Rückflussrohr im indifferenten Gasstrom erhitzt, während man die Temperatur von 170° bis 205° allmählich steigert.

Die hellbraun gefärbte Schmelze wird noch flüssig in kaltes Wasser gegossen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Nach gelindem Erwärmen wird die alkalische Lösung von dem an den Wänden des Gefässes befindlichen Harze abgegossen. Aus dieser ammoniakalischen Lösung scheidet sich nach einigen Stunden noch eine geringe Menge eines mit Krystallen durchsetzten Harzes ab. Die von diesem abfiltrirte alkalische Lösung wird mit Salzsäure übersättigt; dabei fiel ein braungefärbtes Oel, welches auf jeden Fall die Acetanilidobuttersäure darstellt. Es ist mir bis jetzt jedoch nicht gelungen, dasselbe zur Krystallisation bringen zu können.

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



Schmelzpunkt: 260° (uncorr.).

Das von dem Ammoniak nicht aufgenommene Harz wird mit wenig Alkohol gelinde erwärmt, wobei ein farbloses Krystallpulver ungelöst bleibt. Dieses zeigt, nachdem es gut mit Alkohol gewaschen, einen Schmelzpunkt von über 240°, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform auf 260° steigt. Der stark gefärbte Alkohol

wird nun mit wässerigem Kali erwärmt und scheidet nach einiger Zeit noch grosse Mengen dieses hochschmelzenden Productes ab. Die Erklärung dieses merkwürdigen Processes gebe ich in der folgenden Abhandlung.

Dieser eben genannte in feinen Nadeln krystallisirende Körper ist das schon früher erwähnte Diphenyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazin.

Die Schwerlöslichkeit des Piperazins in Alkohol wurde schon erwähnt. In Wasser ist es unlöslich; auch in Aether löst es sich kaum; seine Löslichkeit in Benzol ist ebenfalls eine ziemlich geringe, während es von Eisessig schon in der Kälte, von heissem Aceton und Chloroform leicht aufgenommen wird.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich und fällt auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus.

Fraction vom Schmelzpunkt 163°.

Aus der Aetherlösung, welche durch Ausschütteln der ammoniakalischen Lösung erhalten wurde, schieden sich beim Verdunsten Krystalle ab, welche anfangs zwischen 140° und 160° schmolzen. Durch oftmaliges Lösen in Benzol und Fällen mit absolutem Aether konnte ein Antheil abgeschieden werden, welcher einen nahezu constanten Schmelzpunkt aufwies.

Die Substanz, welche in farblosen, seidenglänzenden Nädelchen krystallisirt, schmolz unter vorherigem Erweichen bei 163°. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet; sie kommt in ihrer Zusammensetzung dem eben erwähnten Piperazin sehr nahe.

Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	74.53	73.8	73.9	73.73	74.06	74.82[1])	74.04[2])	— pCt.
H	6.83	6.5	6.53	6.56	6.5	6.79	6.6	— »
N	8.7	—	—	—	—	—	—	9.0 »

Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. In heissem Wasser und Aether löst sie sich schwer. Mit alkoholischem Kali wird sie in eine den Spaltungssäuren der Piperazine gleichende Säure verwandelt, die später näher untersucht werden soll.

---

[1]) und [2]) Bei diesen Analysen wurde die Substanz mit feinem Kupferoxyd gemengt und eine sehr lange Kupferoxydschicht vorgelegt.

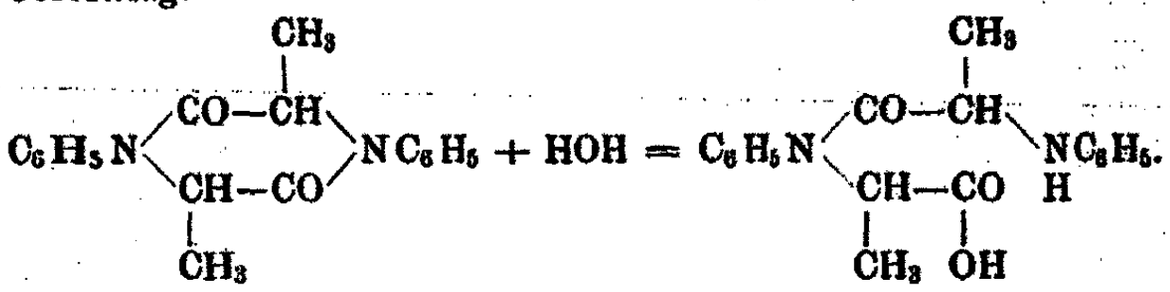
317. O. Nastvogel: Ueber die Isomerie der Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazine.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

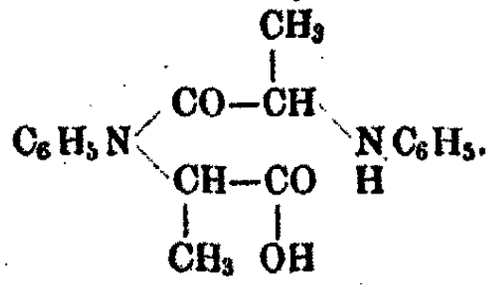
Die Aufklärung der in vorstehender Abhandlung erwähnten Isomerieverhältnisse konnte am besten von der Ueberführung der Isomeren in einander erwartet werden, wie dies wiederholt von Hrn. Professor Dr. Bischoff bei den Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren ausgeführt wurde. Die genannten Piperazine können als den Anhydriden dieser Säuren entsprechend aufgefasst werden.

Ich schritt nun zur Spaltung der Piperazine im Sinne folgender Gleichung:



Die Spaltungssäuren wurden sowohl für sich, als auch in manchen Fällen mit Essigsäureanhydrid erhitzt und dadurch in die Piperazine zurückverwandelt und hierbei interessante Uebergänge beobachtet.

XXXVI. Spaltung des Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazins vom Schmp. 183.5° mit Kali,



Sowohl durch alkoholisches, wie durch wässeriges Kali wird dieses Piperazin leicht unter Aufnahme einer Molekel Wasser gespalten. Es gelingt selbst mit einem bedeutenden Ueberschuss von Alkali nicht, die Spaltung bis zur α-Anilidopropionsäure durchzuführen. 5 g Piperazin werden mit einer Lösung von 15 g Kaliumhydrat in 150 g Wasser am Rückflusskühler erhitzt. Ist klare Lösung eingetreten, so kann die Reaction schon nach kurzer Zeit als beendet betrachtet werden. Die gelbgefärbte Lösung des Kalisalzes wird nach dem Ausäthern mit Salzsäure bis zur Tropäolinreaction digerirt, wobei sich ein gelbgefärbtes Harz abscheidet. Dieses sowie die in der Lösung suspendirten öligen Theile werden mit Aether aufgenommen. Wird der Aether verdunstet, so hinterbleibt wiederum ein gelb gefärbtes Harz,

welches sich in Alkalien vollständig löst. Dieses Product, welches gleich den meisten anderen aus den α-γ-Diacipiperazinen derivirenden Spaltungssäuren [1]) nur geringe Neigung zur Krystallisation zeigt, wurde nur dadurch in festem krystallinischem Zustande erhalten, dass die Aetherlösung so lange mit unterhalb 65° siedendem Petroläther gefällt wurde, bis das Filtrat eine völlig farblose Lösung zeigt. Beim Verdunsten derselben bleibt ein farbloses Harz zurück, welches mit zu Warzen vereinigten Krystallen durchsetzt ist; diese wurden mechanisch von dem Harz getrennt und zeigten einen Schmelzpunkt von 96°; bis 110° erhitzt spalten sie lebhaft Wasser ab. Ich werde später auf dieses Product noch zurückkommen.

Das zurückbleibende Harz erstarrt krystallinisch, sobald man es mit Petroleumäther befeuchtet und mit dem Glasstabe reibt. Dieser Theil des Spaltungsproducts schmolz, nachdem der hartnäckig anhaftende Petroläther im Vacuum verjagt war, bei 78—80° unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse der Substanz ergab Zahlen, welche auf eine Anilidopropionylanilidopropionsäure stimmen:

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.23	68.99	—	pCt.
H	6.41	6.5	—	»
N	8.97	—	8.72	»

Die Säure ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn leicht löslich. Auch verdünnte Mineralsäuren nehmen sie sehr leicht auf. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig und geht selbst mit kalter concentrirter Schwefelsäure nicht in das Piperazin über. Sie liefert ölige Alkalisalze.

XXXVII. Spaltung des Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazins vom Schmp. 144—146° mit Kali.

Die Spaltung wurde hier genau in derselben Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt und zur Gewinnung der reinen Säure dieselbe Aufarbeitung zu Grunde gelegt. Verdunstet man in diesem Falle das Gemenge von Aether und Petroläther, in dem die reine Säure gelöst ist, so hinterbleibt wiederum ein farbloses Harz, in welches Krystallwarzen und zwar vom Schmp. 78—79° eingestreut sind. Die durch Anreiben mit Petroläther aus dem Harz gewonnenen krystallinischen Antheile schmolzen bei 79—80° unter theilweiser Zersetzung.

Dieser Antheil wurde im Vacuumexsiccator getrocknet und für die Analyse verwendet.

---

[1]) Vergl. Abenius, Journ. für prakt. Chem. 40, 433.
Hausdörfer, diese Berichte XXII, 1803.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3$	Gefunden I.	II.	
C	69.23	69.58	—	pCt.
H	6.41	6.79	—	»
N	8.97	—	8.72	»

Die Säure zeigt dieselben Eigenschaften wie die aus dem hochschmelzenden Piperazin erhaltene:

XXXVIII. Ueberführung des Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazins vom Schmelzpunkt 183.5 in das bei 144—146° schmelzende.

Zur Rückverwandlung in die Piperazine wurden zunächst die direct aus der Aetherlösung zurückbleibenden harzigen Bestandtheile verwendet, später aber zur Aufklärung der Natur dieses Gemen. es die verschiedenen krystallisirten Antheile für sich erhitzt.

Wird das sub XXXVI beschriebene rohe Spaltungsproduct solange auf etwa 105° erhitzt, bis keine Blasenbildung von entweichendem Wasser mehr zu beobachten ist, so hinterbleibt eine in Alkalien unlösliche Schmelze. Diese wird mit verdünntem Ammoniak angerieben. Der farblose krystallinische Antheil, welcher in Ammoniak ungelöst bleibt, wird aus 40procentigem Alkohol umkrystallisirt; das so erhaltene Product schmolz bei 144—146°, während jedoch die geschmolzene Substanz noch bis 151° etwas getrübt war. Es schien somit der Uebergang des Piperazins vom Schmelzpunkt 183.5° zum niedrigschmelzenden hergestellt und die Analyse bestätigte in der That, dass der Körper die procentische Zusammensetzung des isomeren Piperazins zeigt; dasselbe wurde für die Analyse bei 100° getrocknet.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	
C	73.47	73.25	—	pCt.
H	6.12	6.03	—	»
N	9.52	—	9.48	»

Das Piperazin zeigt dieselben Eigenschaften wie das aus der primären Reactionsmasse isolirte, und lässt sich wiederum mit Alkalien leicht spalten.

Rückverwandlung der Spaltungssäure aus dem Piperazin vom Schmelzpunkt 144—146° in dieses Piperazin.

Das Erhitzen des sub XXXVII beschriebenen rohen Spaltungsproducts, sowie die Aufarbeitung des resultirenden in Alkali unlöslichen Körpers wurde wie kurz vorher beschrieben, durchgeführt. Das verschiedene Male aus 40 procentigem Alkohol umkrystallisirte

Product zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 144—146° und gab nach dem Trocknen bei 100° den für das ursprüngliche Piperazin stimmenden Stickstoffgehalt.

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
N	9.52	9.76 pCt.

Trotzdem die beiden Spaltungssäuren weitgehende Uebereinstimmung zeigen und ein und dasselbe Piperazin zu liefern scheinen, so werde ich doch erst über ihre Identität nach dem Studium ihrer Derivate entscheiden.

XXXIX. Spaltung der bei der Darstellung der sub XXXIII und XXXIV genannten Piperazine resultirenden Zwischenfractionen vom Schmelzpunkt 150—170°.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass bei der Spaltung der beiden Piperazine von den Schmelzpunkten 144—146° und 183.5° eine Säure entsteht, die beim Erhitzen das niedrigschmelzende Piperazin liefert, versuchte ich diesen Uebergang benutzend die Zwischenfractionen, welche ich für ein Gemenge beider hielt, auf das niedrigschmelzende zu verarbeiten. Die Spaltung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie ich es bei den beiden Piperazinen beschrieben habe, und durch die gleiche Aufarbeitung eine krystallinische Säure erhalten. Dieselbe schmolz jedoch nicht bei 79°, sondern erweicht erst über 80° und schmilzt vollständig über 90°. Erhitzt man diese Säure auf 120° bis zum Ende der Wasserabspaltung, so erstarrt die Masse zu einem strahligkrystallinischen Product.

Durch Anreiben mit Aether und Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol werden sehr gut ausgebildete prismatische Krystalle von lebhaftem Glanze erhalten, die nach häufigem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln den Schmelzpunkt ca. 172 bis 173° nicht mehr ändern.

Die Analysen des aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Products gaben Zahlen, welche ebenfalls einem Diphenyldimethyldiacipiperazin entsprechen.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	73.47	73.13	73.39	—	pCt.
H	6.12	6.2	6.31	—	»
N	9.52	—	—	9.8	»

In Bezug auf seine Löslichkeit steht dieser Körper zwischen den beiden ihm isomeren Piperazinen. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass er sich mit Alkalien in eine Säure spaltet, die beim Erhitzen wieder das ursprüngliche Product liefert.

Zur Entscheidung der Frage nun, ob dieses dritte Piperazin in der Reactionsmasse vorhanden oder durch Spaltung des Gemenges der beiden erstgenannten beziehungsweise durch Erhitzen der Spaltungsproducte entstanden war, wurden folgende Versuche unternommen.

I. Dasselbe aus den Zwischenfractionen von 150—170° durch genau durchgeführte fractionirte Krystallisation zu gewinnen. Der Versuch führte jedoch nicht zur Isolirung des genannten Körpers.

II. Ist das Piperazin durch Spaltung eines Gemenges entstanden, so muss es auch aus einem künstlichen Gemenge entstehen. 4 g Piperazin vom Schmelzpunkt 144—146° wurden mit 5 g vom Schmelzpunkt 183.5° gemischt und zusammen durch wässeriges Kali unter Zusatz von wenig Alkohol gespalten und die resultirende Säure diesmal auf 120° erhitzt.

Nachdem das Product mit Aether angerieben, wurde es aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Schon nach kurzer Zeit schiessen flache glitzernde Nadeln an, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 172—173° schmolzen.

III. Es lag nun der Gedanke nahe, dass die Säure vom Schmelzpunkt 96°, die ich in geringer Menge bei der Spaltung des Piperazins vom Schmelzpunkt 183.5° erhalten hatte, diesem Piperazin entspräche; diese Säure wurde bis 120° erhitzt und in der That das Piperazin vom Schmelzpunkt 172—173° erhalten.

IV. Da die Menge der damals ausfractionirten Säure vom Schmelzpunkt 96° in keinem Verhältnisse zu den bedeutenden Quantitäten des Piperazins vom Schmelzpunkt 172—173° stand, welches ich auf die sub I und II angegebene Weise erhielt, so war der Fall denkbar, dass sowohl die nicht krystallisirten Fractionen der aus dem hochschmelzenden Piperazin erhaltenen Spaltungsäure als auch die isolirte krystallisirte Säure vom Schmelzpunkt 79° wesentliche Mengen der dem Piperazin vom Schmelzpunkt 172—173° entsprechenden Säure enthalten, dass jedoch diese Antheile nicht hoch und nicht lange genug erhitzt worden waren, um die vollständige Wasserabspaltung zu erfahren; thatsächlich hatte ich bei den früheren Versuchen bis wenig über 100° erhitzt, während die Säure vom Schmelzpunkt 96° im Capillarrohr erst nahe bei 110° Wasser abspaltet.

Es wurde das bei 183.5° schmelzende Piperazin nochmals gespalten und die so erhaltene rohe Säure auf 120° so lange erhitzt, bis die Masse strahlig krystallinisch erstarrt. Durch Anreiben mit Aether und Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol konnten nicht unbedeutende Mengen des bei 172—173° schmelzenden Piperazins erhalten werden.

V. Es war möglich, dass die niedrigschmelzende Säure durch anhaltendes Erhitzen bei höherer Temperatur in das Piperazin vom Schmelzpunkt 172—173° übergeht. Aus diesem Grunde wurde die

aus dem reinen Piperazin vom Schmelzpunkt 144—146° erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 79—80° längere Zeit auf 120° erhitzt und hierbei keine Spur des Piperazins vom Schmelzpunkt 172—173° constatirt.

VI. Da ich bei früheren Versuchen, wo ich noch das Piperazin vom Schmelzpunkt 147—148° zur Spaltung benutzte, durch Erhitzen der Säure öftere etwas höher schmelzende Fractionen beobachtet hatte, kam ich zur Ueberzeugung, dass in der angewandten Substanz vielleicht gar nicht unwesentliche Mengen des bei 172—173° schmelzenden Piperazins enthalten sind.

Und in der That, löst man diese Substanz in der eben genügenden Menge Alkohol, so scheiden sich nach tagelangem Stehen die deutlich erkennbaren Nadeln des vermutheten Piperazins vom Schmelzpunkt 172—173° ab; es ist somit auch gelungen, diesen Körper aus der Reactionsmasse ohne chemische Eingriffe abzuscheiden.

VII. Es war nun noch der Fall denkbar, dass das Piperazin vom Schmelzpunkt 172—173° eine moleculare Verbindung der beiden oder vielleicht gar ein Gemenge ist.

Zur Aufklärung dieses Punktes wurden das hochschmelzende und das niedrigschmelzende Piperazin im Verhältniss von 1:2, 2:1 und 1:1 in 50procentigem Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen. In keinem dieser Fälle konnte die Ausscheidung des erwähnten Piperazins constatirt werden, obwohl einzelne Krystalle desselben in jede Fraction eingetragen worden waren.

Aus den soeben beschriebenen Versuchen sowie dem Vorhergehenden können folgende Schlüsse gezogen werden.

1. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Anilidopropionsäure entstehen drei Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung, die der eines Diphenyldimethyldiacipiperazins entspricht.

2. Das bei 183.5° schmelzende Piperazin geht bei der Spaltung mit Kali in zwei Säuren über.

3. Das bei 144—146° schmelzende geht vorzugsweise in eine Säure über, die mit einer der sub 2) erwähnten Säuren identisch zu sein scheint.

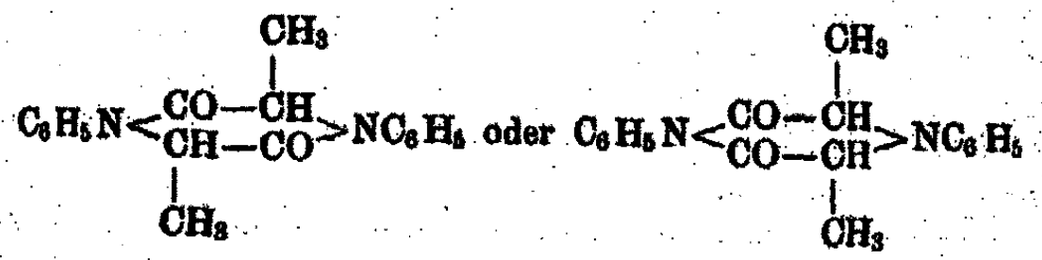
4. Die eben verglichenen Säuren gehen beide beim Erhitzen vorzugsweise in das Piperazin vom Schmelzpunkt 144—146° über.

5. Durch Spaltung des Piperazins vom Schmelzpunkt 172—173° entsteht eine Säure von Schmelzpunkt 96°, welche beim Erhitzen wieder in dieses Piperazin übergeht.

6. Die beim Spalten des *Piperazins* vom Schmelzpunkt 183.5° entstehende Säure vom Schmelzpunkt 96° geht ebenfalls beim Erhitzen in das Piperazin vom Schmelzpunkt 172—173° über.

7. Bei keinem der bis jetzt ausgeführten Umwandlungsversuche wurde das Piperazin vom Schmelzpunkt 183.5° als resultirend beobachtet.

Die Annahme, dass eines oder zwei dieser Piperazine nicht α-γ-, sondern etwa α-δ-diaci-Verbindungen sind,



ist zwar mit der Entstehungsweise sowie dem Verhalten derartiger Körper und der daraus derivirenden Spaltungssäuren nicht recht vereinbar, jedoch soll durch Darstellung der Structurisomeren auch diesem Einwand begegnet werden.

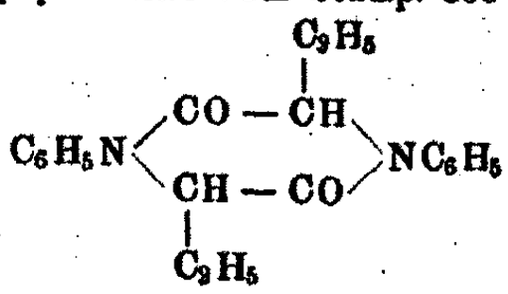
---

318. O. Nastvogel: Ueber Diphenyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazine.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

XL. Spaltung des Diphenyl-α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazins vom Schmp. 260°.



8 g dieses Piperazins wurden mit 24 g Kaliumhydrat und 200 ccm Alkohol am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom gekocht. Nach vier Stunden etwa ist die Spaltung beendet; nachdem man ungefähr das gleiche Volum Wasser zugegeben, wird der Alkohol verdampft. Das sich etwa ausscheidende ölige Kalisalz wird in Wasser gelöst und die Salzlösung bis zur Tropäolinreaction mit verdünnter Salz-

säure versetzt. Hierbei scheidet sich eine gelblich gefärbte harzige Säure aus, welche von Aether aufgenommen und mit Petroläther in Fractionen zerlegt, zuletzt als farbloses Harz erhalten wird, welches im Vacuumexsiccator von dem Rest des Lösungsmittels befreit, fest wurde. Diese Substanz zeigte keinen genauen Schmelzpunkt, sondern beginnt schon über 40° zu erweichen und ist bis 80° völlig geschmolzen. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die oben gegebene Formel stimmen.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_3$		Gefunden
C	70.58	70.25 pCt.
H	7.06	7.28 »

Die Säure zeigt dieselbe Löslichkeit wie die der Methylreihe. Ihre Alkalisalze sind ebenfalls ölig. Ich halte sie für ein Gemenge von Isomeren, was auch meine späteren Beobachtungen zu bestätigen scheinen. Eine Trennung der Säuren selbst ist kaum durchzuführen. Vielleicht gelingt eine solche durch Vermittlung ihrer Derivate.

Ueberführung des Diphenyldiäthyldiacipiperazins vom Schmp. 260° in das Isomere vom Schmp. 145° (uncorr.).

Wird die Aetherlösung des bei der Spaltung entstandenen alkalilöslichen Products verdunstet, so hinterbleibt ein gelbgefärbtes Harz. Dieses wird so lange auf 120° erhitzt, bis keine Wasserabspaltung mehr zu bemerken ist. Die Masse wird mit Aether angerieben und der Rückstand mit 50 procentigem Alkohol ausgekocht, der in Alkohol ungelöste Theil erweist sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform als reines hochschmelzendes Piperazin vom Schmelzpunkt 260°.

Aus dem verdünnten Alkohol schiessen jedoch schon nach kurzer Zeit 1—2 cm lange farblose Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 145° glatt schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Die erhaltenen Zahlen zeigen ebenfalls die Zusammensetzung eines Diphenyldiäthyldiacipiperazins.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	III.
C	74.53	74.35	74.59	— pCt.
H	6.83	6.93	7.03	— »
N	8.7	—	—	8.82 »

Dieses Isomere ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, leichter in hochsiedendem heissem Ligroïn und in Aether; von den übrigen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen.

XLI. Einwirkung von Kali auf das Diphenyldiäthyldiacipiperazin vom Schmp. 145°, Umwandlung dieses Piperazins in das vom Schmp. 260°.

2 g Piperazin wurden mit 5 g Kaliumhydrat in etwa 40 ccm 50procentigen Alkohols unter Rückfluss erhitzt. Nach einigen Minuten schon verändern sich die Krystalle, der Kolbeninhalt beginnt zu stossen und es scheint nichts in Lösung zu gehen, obwohl sich das angewandte Piperazin sehr leicht in verdünntem Alkohol löst.

Eine Schmelzpunktprobe überzeugte mich, dass das Piperazin vom Schmelzpunkt 145° in so kurzer Zeit in das vom Schmelzpunkt 260° übergegangen war, und zwar konnten nach dem Verjagen des Alkohols nahezu wieder 2 g dieser Substanz isolirt werden. Es war somit der Uebergang beider Piperazine in einander geglückt. Löst man das Piperazin vorher in Alkohol und giebt dann Alkali zu, so ist das Resultat dasselbe. Von einer Spaltung mit anderen Reagentien wurde vor der Hand Abstand genommen und diese merkwürdige Umwandlung, welche ebenso vollständig, nur etwas langsamer in wässerigem Kali vor sich geht, für den Nachweis des niedrigschmelzenden Isomeren in der Reactionsmasse benutzt.

Ich erwähnte oben, dass der Alkohol, mit dem das in Ammoniak ungelöste Harz der Reactionsmasse erwärmt war, auf Zusatz von Kaliumhydrat noch beträchtliche Mengen Piperazin vom Schmelzpunkt 260° abschied, wofür ich damals keine rechte Erklärung fand. Nach der oben beschriebenen Beobachtung war ich der festen Ueberzeugung, dass dieses niedrigschmelzende Piperazin auch in der Reactionsmasse zu finden ist.

Zur Beantwortung dieser Frage konnte mir leider nur noch der Theil des primären Reactionsproductes dienen, den ich mit Aether der ammoniakalischen Lösung entzogen hatte.

Die Fraction Schmelzpunkt 140°—160°, aus welcher das sub XXXV beschriebene Product isolirt wurde, musste das Piperazin vom Schmelzpunkt 145° enthalten. Die mannigfachsten Fractionirungsversuche waren erfolglos. Löst man jedoch eine geringe Menge dieser Fraction in Alkohol und giebt etwas Kaliumhydrat zu, so fällt schon nach kurzem Erwärmen das bei 260° schmelzende Piperazin aus. Ich glaube dadurch den Nachweis erbracht zu haben, dass das niedrigschmelzende Piperazin in der primären Reactionsmasse enthalten ist, es müsste denn sein, dass in derselben Fraction noch ein Körper enthalten ist, der dieselbe Umwandlung erleidet.

Nachalledem ist ersichtlich, dass der Alkohol, mit dem das in Ammoniak ungelöste Harz erwärmt war, bedeutende Menge des niedrigschmelzenden Piperazins gelöst hatte und dass ferner diese mit Kaliumhydrat versetzte alkoholische Lösung am besten Aufschluss

geben konnte über das sub XXXV erwähnte Product vom Schmelzpunkt 168°, von dem ich nur sehr geringe Mengen aus dem primären Reactionsproduct isoliren konnte.

Dieses liess sich, wie schon gesagt, mit Kaliumhydrat spalten. Wenn sich nun eine Spaltungssäure aus der erwähnten alkalischen Lösung isoliren liess, so konnte man hoffen, vielleicht durch Erhitzen dieser zu einem Piperazin zu gelangen.

In allerjüngster Zeit habe ich nun auch Versuche nach dieser Richtung angestellt. Die alkalische Lösung wurde so lange erhitzt, bis sich nach dem Verdampfen des Alkohols alles in Wasser löst. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die dunkelgefärbte Lösung ausgeäthert und nach Abheben des Aethers mit Salzsäure bis zur Tropäolinreaction versetzt; hierbei scheidet sich eine braun gefärbte harzige Säure aus. Diese wird mit Aether aufgenommen und dieser verdunstet. Der Rückstand wird nun auf 120° bis zum Ende der Wasserabspaltung erhitzt. Die erhärtete Masse zeigt krystallinische Structur.

Nachdem mit Ammoniak gewaschen, wird der getrocknete Rückstand mit Aether angerieben und verschiedene Male aus 50procentigem Alkohol und schliesslich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Product scheidet sich in farblosen glänzenden flachen Nadeln aus, welche jedoch keinen deutlichen Schmelzpunkt zeigen; derselbe liegt zwischen 194 und 200°. Von einer wesentlichen Beimengung an hochschmelzendem Piperazin vom Schmelzpunkt 260° kann keine Rede sein, da sich das Product sehr leicht in verdünntem Alkohol beim Kochen löst. Eine vorläufige Analyse gab Zahlen, die wiederum auf ein Diphenyldiäthyldiacipiperazin stimmen:

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$		Gefunden
C	74.53	74.28 pCt.
H	6.83	6.83 »

Ob und in welchem Zusammenhang diese Verbindung mit dem sub XXXV genannten Product steht, soll durch weitere Versuche klargestellt werden, ferner soll auch hier durch Darstellung der möglichen Structurisomeren der Beweis für die Natur dieser Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung erbracht werden.

319. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber Diphenylmonoacipiperazin.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

XLII. Anilidoäthylenphenylglycin, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CH_2-NHC_6H_5\\CH_2-COOH\end{matrix}$.

Das im vorigen Jahre beschriebene Diphenylmonoacipiperazin[1]) wurde mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge so lange gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr zeigte. Hierauf wurde eingedampft und mit Wasser aufgenommen, filtrirt und die Kalisalzlösung durch Salzsäure zersetzt; es schied sich ein farbloser flockiger Niederschlag aus, welcher sehr bald in ein knetbares Harz überging. Letzteres wurde nach dem Auswaschen in absolutem Aether gelöst und fractionirt mit Ligroïn gefällt. Die ersten 7 Fällungen waren ölig, späterhin krystallisirten harte, zu Rosetten vereinigte farblose Prismen aus, welche bei 116° unter stürmischer Gasentwickelung schmolzen.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C	71.1	71.5 pCt.
H	6.7	6.9 »

Die Säure löste sich leicht in Alkalien, beim längeren Stehen unter verdünnter Säure wurde sie in Alkali unlöslich und verwandelte sich in das Piperazin zurück. Letztere Zersetzung geht rasch vor sich, wenn man die Säure mit Wasser, worin sie auch in der Hitze schwer löslich ist, oder mit Alkohol einige Zeit kocht. Das aus Alkohol umkrystallisirte Piperazin zeigte den ursprünglichen Schmelzpunkt. Eine Umlagerung in ein isomeres Derivat scheint darnach nicht eingetreten zu sein.

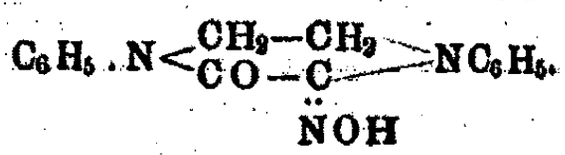
XLIII. Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylmonoacipiperazin, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_6H_5$.

Bezüglich der Ausbeute an diesem Körper ist nachzutragen, dass Hr. A. Skarzynski dieselbe auf 60 pCt. dadurch steigerte, dass er die Mischung von Aethylendiphenyldiamin, Chloressigsäure und Natriumacetat am Rückflusskühler nur 3½—4 Stunden erhitzte, so dass die bei der Reaction frei gewordene Essigsäure im Kolben blieb. Bei längerem Erhitzen wurde die Ausbeute auf die Hälfte reducirt. Zur weiteren Verarbeitung wurde das Piperazin lediglich durch verdünnte

[1]) Siehe No. XLIII.

Schwefelsäure gereinigt und schmolz zwischen 146—147°. (Reines Piperazin schmilzt bei 148°.)

Das Piperazin (5 g) wurde in Eisessig gelöst und bei 17° mit feingepulvertem Kaliumnitrit (2.5 g) in kleinen Portionen unter Umrühren versetzt. Hierauf wurde mit Wasser gefällt und die ausgeschiedene gelbe amorphe Masse nach dem Auswaschen in Chloroform gelöst. Beim Fällen der Lösung mit Alkohol entstand ein gelber Niederschlag, welcher, ohne richtig zu schmelzen, sich zwischen 220 und 235° zersetzte. Eine Wiederholung der Lösung und fractionirtes Fällen führte zu keinem schärferen Schmelzpunktsintervall. Die Substanz stellt ein gelbes amorphes Pulver dar, welches die Liebermann'sche Reaction giebt und in Eisessig, Chloroform, Anilin, Nitrobenzol leicht, in Benzol, Xylol, Aceton schwer, in Ligroïn, Aether, Alkohol unlöslich ist. Der Analyse nach liegt das Diphenylmononitrosoacipiperazin vor.



	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	68.3	68.6	68.6	68.9 pCt.
H	5.3	5.3	5.2	5.7 »

Aus dem chloroform-alkoholischen Filtrate schied sich ein zweiter gelblicher amorpher Körper aus, welcher sich schon etwas oberhalb 110° zersetzte und noch weiter untersucht werden soll.

XLIV. Oxydation des Diphenylmonoacipiperazins.

Die Versuche dieses Piperazin mit Chromsäure zu oxydiren, mit welchen Hr. Ginsburg zur Zeit beschäftigt ist, haben bis jetzt folgendes Resultat ergeben.

Als die Lösung des Piperazins in Eisessig auf 20° abgekühlt und mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig von gleicher Temperatur versetzt wurde, stieg die Temperatur freiwillig auf 40—50°.

Der entstandene Niederschlag wurde mit Schwefelsäure und Wasser ausgekocht. Der Rückstand schmolz bei 258°. Denselben Schmelzpunkt besass die aus dem Eisessigfiltrat durch Wasser gefällte und die aus dem verdünnten essigsauren Filtrate durch Aether extrahirte Substanz. Bei der Oxydation in der Hitze entwickelte sich viel Kohlensäure und es hinterblieben harzige Substanzen.

Das Oxydationsproduct wurde aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen stark glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 258—260° erhalten. Der Körper löste sich schwer in Alkohol und Benzol, leicht in Anilin, Aethylenbromid und Eisessig. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kaliumhydratlösung

entstand Aethylendiphenyldiamin (Schmp. 65°) und oxalsaures Kalium. Die Oxalsäure wurde durch ihr Calciumsalz charakterisirt. Die Constitution des Oxydationsproductes ist durch diese Spaltung erwiesen:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_5+2KOH=C_6H_5NH.CH_2CH_2NHC_6H_5 + KO.CO.CO.OK.$$

Dieses Diphenyl-α-β-diacipiperazin war in allen Eigenschaften mit dem aus Oxalsäure und Aethylendiphenyldiamin erhaltenen identisch, so dass damit der Beweis geliefert ist, dass die Oxydation sich zunächst auf die dem CO benachbarte CH_2-Gruppe erstreckt.

XLV. Oxydation des Diphenyl-α-β-diacipiperazins, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_5$.

Die Ausbeute an diesem, früher nur in kleinen Mengen erhaltenen Piperazin brachte Hr. Raicher auf 25 pCt., indem er Aethylendiphenyldiamin (1 Mol.) mit 5 Mol. wasserfreier Oxalsäure unter stetigem Umrühren auf 200° erhitzte. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, filtrirt, getrocknet, zerrieben und nun noch mit Chloroform ausgekocht.

Zur Oxydation wurde das Piperazin in Eisessig gelöst und mit in Eisessig gelöster Chromsäure tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln versetzt: es wurde lediglich das Ausgangsmaterial aus der Reactionsmasse zurückgewonnen. Als dagegen das Piperazin in Essigsäureanhydrid gelöst und wie oben mit Chromsäure behandelt wurde, entstand ein Product, welches oberhalb 300° schmolz und sich dadurch und durch seine Unlöslichkeit in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigsäureanhydrid vom Ausgangsmaterialunterschied. Anilin löste den Körper in der Hitze auf, aber beim Erkalten krystallisirte Oxanilid aus: es war also eine Spaltung eingetreten, wie sie Abenius vom Diphenyltetracipiperazin beschrieben hat. Dass letzteres in der That vorlag, ergab sich aus dem Vergleich des Oxydationsproductes mit diesem auf anderem Wege dargestellten Körper, welcher aus Nitrobenzol umkrystallisirt war.

Die Ausbeute an reinem Tetracipiperazin beträgt vorläufig 40 pCt. Die beschriebenen Processe werden durch folgende Gleichung verständlich.

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_5+4O=2H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_5.$$

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_5+2C_6H_5NH_2=2C_6H_5NH.CO.CONHC_6H_5.$$

Durch diese Leichtigkeit, mit welcher die Piperazine Sauerstoff aufnehmen, unterscheiden sie sich wesentlich vom Piperidin.

XLVI. Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diphenyl-α-β-diacipiperazin.

Hr. Schreiner versuchte zunächst das Ausgangsmaterial dadurch in grösseren Mengen zu gewinnen, dass er Oxalsäure in Alkohol, Aethylendiphenyldiamin in Aether löste und das beim Zusammengiessen ausfallende farblose oxalsaure Aethylendiphenyldiamin (Schmp. 182°) im Oelbad sowohl für sich als mit überschüssiger Oxalsäure erhitzte. Die Ausbeute an Piperazin war aber eine sehr geringe.

Die Nitrirung wurde zuerst in concentrirt-schwefelsaurer Lösung durch Eintragen von gepulvertem Kaliumnitrit bei — 12° versucht. Dabei aber blieb das Piperazin unverändert; ebenso als bei anderen Versuchen die Temperatur allmählich auf 100° gesteigert wurde.

Oberhalb dieser Temperatur trat Zersetzung ein. Wasser fällte nichts mehr, beim Neutralisiren mit Natronlauge unter Zuhülfenahme von Lakmus- und Tropäolinpapier wurde die Anwesenheit einer organischen Säure beobachtet, welche sich in Form brauner Flocken, die bei 210° schmolzen, abschied. Sie wurde nicht weiter untersucht.

3 g Piperazin wurden in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch die Lösung 2 Stunden lang gasförmige salpetrige Säure, aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelt, geleitet. Die Temperatur stieg nicht über 35°. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein gelber krystallinischer Körper aus, welcher nach dem Waschen und Trocknen bei 290° schmolz. Seine Menge betrug 3 g. Die Substanz war unlöslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Eisessig. Im Verbrennungsrohr trat eine kleine Verpuffung ein. Die Substanz gab die Liebermann'sche Reaction nicht. Nach dem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol ergab die Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{16}H_{10}N_6O_9$	Gefunden I.	II.	III.	
C	44.65	43.5	44.4	—	pCt.
H	2.3	2.6	2.6	—	»
N	19.5	—	—	19.2	»

XLVII. Spaltung des Diphenyl-α-β-diacipiperazins mit Alkali.

Hr. Zetlin kochte zunächst gleiche Molekeln Piperazin und Kaliumhydrat in 10 procentiger wässeriger Lösung und fand, dass hierbei Aethylendiphenyldiamin und oxalsaures Salz entstand. Die erwartete Spaltungssäure: $C_6H_5N\begin{cases}CO-CO\\CO-COOH\end{cases}\!\!>\!N-H\!>C_6H_5$ war nicht entstanden. Ein Theil des Piperazins blieb hierbei unzersetzt. Um

aus dem quantitativen Verlauf des Processes zu ersehen, ob etwa ein Spaltungsproduct dieser Säure: $C_6H_5N<\begin{matrix}CO-CO\\COH\end{matrix}>\begin{matrix}N\\H\end{matrix}>C_6H_5$ entstanden wäre, wurden 4 g Piperazin mit der einer Molekel entsprechenden Menge 10 procentiger wässeriger Kaliumhydratlösung gekocht und statt der berechneten 2 g : 1.84 g reines Piperazin unzersetzt vorgefunden. Anderweitige Versuche mit alkoholischer Kaliumhydratlösung oder verdünnten Lösungen ergaben genau dasselbe quantitative Verhältniss. Durch eine grössere Menge Alkali wurde das Piperazin glatt in Oxalsäure und die secundäre Base gespalten. Es ist dies sehr bemerkenswerth, da bei den entsprechenden Ortho- und Paraditolylverbindungen die Spaltungssäuren (Zwischenproducte) isolirt werden konnten.

XLVIII. Diparaäthoxydiphenylmonoacipiperazin,

$$C_2H_5.OC_6H_4N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_6H_4OC_2H_5.$$

3 g des sub III. beschriebenen Aethylendiäthoxydiphenyldiamins wurden mit 1 g Chloressigsäure und 1 g wasserfreiem Natriumacetat fein zusammengerieben und eine halbe Stunde auf 140—150° erhitzt. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, zuletzt mit verdünntem Ammoniak erwärmt und nach dem Filtriren getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus Aetheralkohol wurden nahezu farblose Krystalle erhalten, welche bei 162° schmolzen und in Aether schwer, in Alkohol und Benzol in der Hitze leicht löslich waren. Der Körper stellt das gesuchte Monoacipiperazin dar.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_3$	Gefunden
C	70.6	70.8 pCt.
H	7.1	7.6 »

Dieser Versuch war veranlasst worden, weil die Ueberführung des Aethylendiorthotolyldiamins mittelst Chloressigsäure in ein Monoacipiperazin nicht geglückt war, wie aus dem folgenden Kapitel zu ersehen ist. Da später mitgetheilt werden wird, dass die aus Paratoluidin erhaltene secundäre Base sich der hier verwendeten analog verhält, so geht daraus hervor, dass die Orthostellung der Alkylgruppe ein Hinderniss für die Bildung des Piperazinringes ist, wenn derselbe nur ein Sauerstoffatom enthalten soll.

320. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber die Einwirkung von Chloressigsäure und Oxalsäure auf Aethylen-*o*-ditolyldiamin.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

XLIX. Einwirkung von Chloressigsäure auf das Aethylen-orthoditolyldiamin, $C\overset{1}{H}_3 C_6H_4N\overset{2}{H} . CH_2CH_2N\overset{1}{H} . C_6H_4C\overset{2}{H}_3$.

Die seither bekannt gewordenen Methoden zur Darstellung dieses Körpers ergeben höchstens eine Ausbeute von 10 pCt. Hrn. Schiltow ist es gelungen, die Ausbeute auf 50 pCt. zu steigern, indem er folgendermaassen verfuhr:

50 g *o*-Toluidin, 25 g wasserfreies Natriumcarbonat wurden in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben auf 120—125° erhitzt, sodann 44 g Aethylenbromid zugefügt und 15 Minuten unter Umrühren am Rückflusskühler auf 140° erhitzt.

Nachdem das Aufschäumen der Schmelze vorüber war, wurde die Masse mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf so lange destillirt, bis die vorgelegte verdünnte Essigsäure die destillirenden Oele nicht mehr auflöste. Die zurückgebliebene Masse wurde im Scheidetrichter getrennt und das Oel in kochendem 80 procentigen Alkohol gelöst. Das beim Erkalten auskrystallisirende Aethylenditolyldiamin schmolz nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 71° und wurde weiter verwendet.

10 g dieser Base wurden mit 3.4 g Chloressigsäure, 3.4 g trockenem Natriumacetat im Oelbad erhitzt. Bei 130° begann die Reaction, welche durch anderthalbstündiges Erwärmen auf 160° vollendet wurde. Die Masse wurde mit Wasser ausgewaschen, dann mit wenig Alkohol zur Entfernung von geringen Schmieren übergossen, gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen nach viermaligem Umkrystallisiren bei 153.5—154.5°. Diese in feinen Nadeln krystallisirende Substanz gab jedoch bei der Analyse Zahlen, welche nicht auf das nach der Gleichung

$$CH_3 . C_6H_4 . N<\begin{matrix}CH_2 - \dot{C}H_2\\ H \qquad\quad H\end{matrix}>N . C_6H_4CH_3 + ClCH_2COOH$$

$$= HCl + H_2O + CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH_2 - CO\end{matrix}>N . C_6H_4CH_3$$

erwartete Monoacipiperazin, sondern auf das sauerstofffreie Ditolylpiperazin

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH_2 - CH_2\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$$

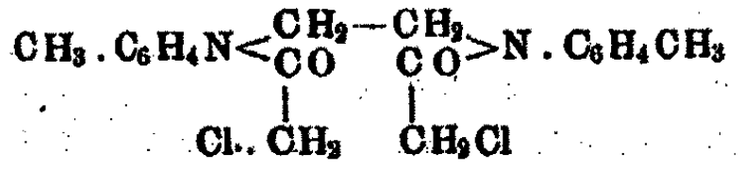
stimmten.

	Berechnet für		für	Gefunden						
C_{18}	77.1	C_{18}	81.2	81.2	81.1	80.7	80.8	—	—	pCt.
H_{20}	7.1	H_{22}	8.3	8.3	8.1	8.3	8.4	—	—	»
N_2	10.0	N_2	10.5	—	—	—	—	10.1	10.3	»
O	5.8		—							

Das Auftreten dieser Base hätte nichts Befremdendes, da auch bei der Phenylverbindung das Hydropiazin als Nebenproduct entsteht, während aber dieses identisch war mit dem direct gewonnenen, liegt hier eine bedeutende Differenz in den Eigenschaften vor. Das aus Orthotoluidin und Aethylenbromid direct gewonnene Product krystallisirt ganz anders und schmilzt bei 174°, also 20° höher als diese Verbindung. Welcher Art die hier scheinbar vorliegende Isomerie ist, soll an anderer Stelle erörtert und durch weitere Versuche aufgeklärt werden. Hr. Bergmann, welcher diese Arbeit fortsetzt, bekam denselben Körper und daneben das bei 174° schmelzende Ditolylpiperazin. Er versuchte nun auf dem im Folgenden beschriebenen Wege die Synthese des Monoacipiperazins zu erreichen, begegnete aber auch dabei einem abnormen Verhalten.

L. Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Aethylen-*o*-ditolylamin.

Das Aethylenditolyldiamin wurde in Benzol gelöst und tropfenweise mit in Benzol gelöstem Chloracetylchlorid versetzt. Dabei schied sich ein weisser krystallinischer Körper ab, welcher abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus 80 procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde. Derselbe schmolz zwischen 211 und 212° und erwies sich als chlorhaltig. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel eines Dichloracetylditolyldiamidoäthans sprachen:



Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2Cl_2$		Gefunden				
C	61.1	59.9	60.6	—	—	pCt.
H	5.6	5.5	6.7	—	—	»
Cl	18.1	—	—	18.0	18.0	»

Dass die Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff etwas abweichen, ist leider bei der Verbrennung dieser Chlor und Stickstoff enthaltenden Körper schwer zu vermeiden, wie dies auch Abenius [1]) und wir selbst an anderen Körpern erfahren haben.

---

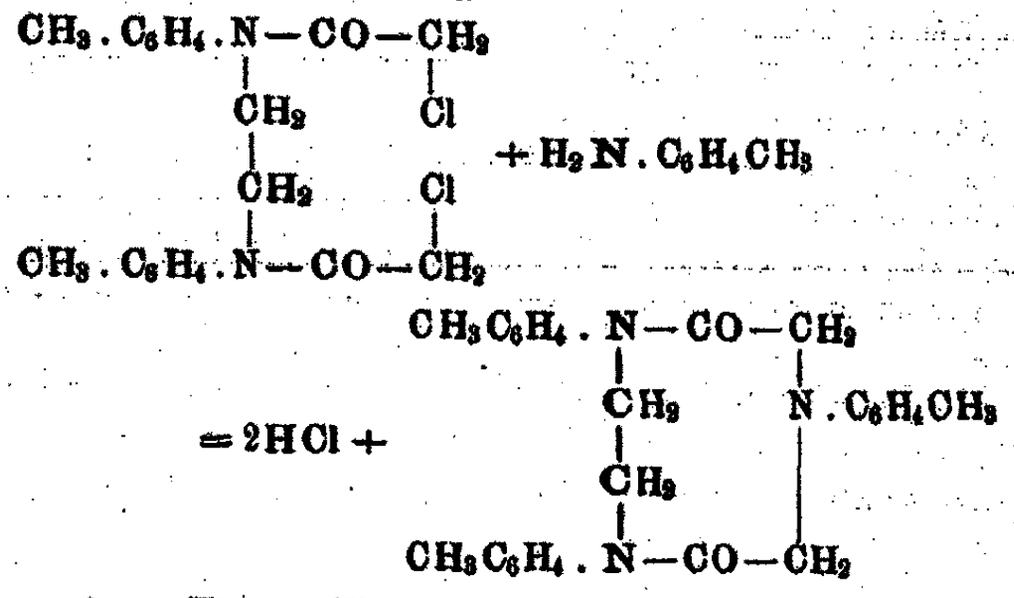
[1]) Journ. für prakt. Chem. 41, 84.

Die Substanz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol gut, in Aether fast nicht löslich.

Neben diesem Product traten noch bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen niedriger schmelzende braungefärbte Fractionen vom Schmelzpunkt 160—210° und Schmieren auf.

LI. Einwirkung von *o*-Toluidin auf das Dichloracetyl-ditolylamidoäthan.

Die durch folgende Gleichung veranschaulichte Reaction:



hätte zu einem Körper führen müssen, welcher 3 »asymmetrische« Stickstoffatome im Ring gebunden enthält. Der Process verlief jedoch in anderem Sinne.

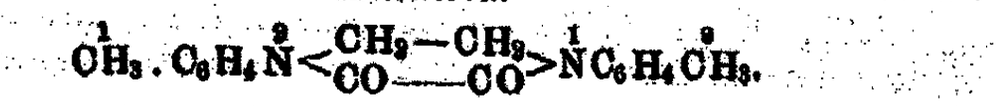
Das Gemisch des Chlorproductes, Orthotoluidins und des Natriumacetates wurde eine Stunde lang auf seine Schmelztemperatur erhitzt. Dabei entstand eine zähe Masse, welche zunächst mit Wasser ausgekocht und dann zur Entfernung der Schmieren mit 40 procentigem Alkohol behandelt wurde. Die zurückbleibende feste Masse wurde aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 188—189° erhalten. Nach den Analysenresultaten liegt:

Glycolsäure-*o*-tolid, $CH_3C_6H_4NH.CO.CH_2OH$ vor.

	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden	
C	65.4	65.8	65.8 pCt.
H	6.7	6.5	6.7 »

Wir wollen nun aus Toluidin und Glycolid diese Verbindung darstellen, um jeden Zweifel an ihrer Constitution zu beseitigen. Die Bildung dieser Substanz aus den oben angegebenen Ingredienzien ist jedenfalls auf eine tiefer eingreifende Zersetzung zurückzuführen, deren Natur erst durch das Studium der Nebenproducte aufgeklärt werden kann.

LII. Spaltung des *o*-Ditolyl-*α*-*β*-diacylpiperazins durch Alkalien.



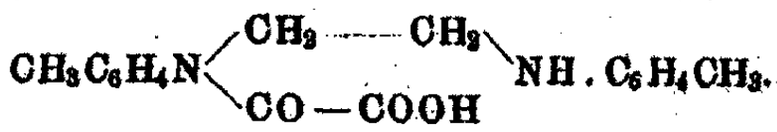
Hr. Ljwow hat die Ausbeute an diesem Körper auf 50 pCt. gesteigert, indem er auf 1 Molekül der als Ausgangsmaterial dienenden secundären Base 4 Moleküle Oxalsäure (wasserfrei) nahm und auf 170° während 2 Stunden erhitzte. Die Masse wurde zuerst violett, dann blau und grün, schliesslich gelb. Die weitere Aufarbeitung war die früher[1]) angegebene.

Um die Beständigkeit des Piperazins zu charakterisiren, wurden folgende Versuche angestellt:

1. Die Substanz wurde mit der einem Molekül Kaliumhydrat entsprechenden Menge Lauge in einer Concentration von 1 : 20 Wasser auf 120° eine Stunde lang erhitzt, ohne dass eine Veränderung eintrat. In der alkalischen Lösung war keine Säure nachzuweisen, der unlösliche Theil war das Ausgangsmaterial.

2. Dasselbe Resultat wurde durch 10procentige und selbst durch 20procentige Kalilauge erzielt, auch als letztere in bedeutendem Ueberschuss angewendet wurde. Speciell wurde stets auch auf Oxalsäure geprüft, aber ohne Erfolg.

3. Das Piperazin wurde mit 1 Mol. Kaliumhydrat in 10procentiger alkoholischer Lösung zwei Stunden lang gekocht, wobei alles in Lösung ging. Der nach dem Verdampfen des Alkohols gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Dabei schied sich ein weisser flockiger Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen in Aether gelöst, mit Ligroïn fractionirt gefällt in einen krystallinischen Körper überging, welcher bei 100° unter Zersetzung schmolz. Die Substanz ist in Ammoniumcarbonat löslich, also jedenfalls die



Von einer Analyse musste Abstand genommen werden, da die Säure schon im Exsiccator Wasser abgab und sich in das Piperazin zurückverwandelte. Versuche, die Calcium-, Strontium- und Kupfersalze darzustellen, ergaben schlechte Resultate. Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die frisch gefällte Säure in kohlensäurefreiem Ammoniak gelöst, mit Baryumchlorid versetzt und auf dem Wasserbad concentrirt. Dabei schied sich ein violett gefärbtes Oel aus, welches abgeschieden, in Chloroform gelöst und mit Ligroïn gefällt

[1]) Diese Berichte XXII, 1805.

wurde. Die so erhaltene ölige Fällung wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Ligroïn übergossen. Dadurch wurde das Salz fest und konnte gepulvert werden, aber die violette Farbe war nicht vollständig zu entfernen.

Die Analyse ergab, dass das Salz krystallwasserhaltig war. Die Wasserbestimmung konnte nicht vollständig durchgeführt werden, da die Substanz bei 100° noch nicht alles Wasser abgiebt, bei höherer Temperatur sich jedoch zersetzt. Die Baryumbestimmungen sind von zwei verschiedenen Fractionen der Fällung mit Ligroïn gemacht.

Berechnet für $Ba(C_{18}H_{19}N_2O_3)_2 + 10H_2O$	Gefunden im vacuumtrockenen Salz	
	I.	II.
Ba 14.6	14.5	14.2 pCt.
Berechnet für $Ba(C_{18}H_{19}N_2O_3) + 8H_2O$	**Gefunden im bei 100° getrockneten Salz**	
Ba 15.2	15.8	15.5 pCt.

---

321. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber die Einwirkung von Chloressigsäure und Oxalsäure auf Aethylen-*p*-ditolyl- und *α*-dinaphtyldiamin.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

LIII. Spaltung des Paraditolylmonoacipiperazins durch Alkali,

$$CH_3^1 . C_6H_4N^4 < \begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ CH_2—CO \end{matrix} > {}^1NC_6H_4 . CH_3^4.$$

Hr. Schtschepetilnikow fand, dass das als Ausgangsmaterial dienende Aethylenditolyldiamin aus Toluidin, Aethylenbromid und Natriumcarbonat nur mit 20—30 pCt. Ausbeute gewonnen werden konnte und verwendete daher die von Gretillat[1]) vorgeschlagene Methode, indem er 4 Moleküle Base und 1 Molekül Aethylenbromid auf 120—140° erhitzte. Dadurch erhielt er 50 pCt. der secundären Base. Aus dieser Base wurde durch Einwirkung von Chloressigsäure und Natriumacetat am Kühler bei 175—180° das früher beschriebene Monoacipiperazin[2]) dargestellt.

---

[1]) Jahresbericht der Chemie 1873, 698.

[2]) Diese Berichte XXII, 1785.

Gegen wässeriges Alkali war das Piperazin sowohl in verdünnten als concentrirten Lösungen, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses der Lauge selbst bei längerem Kochen beständig.

Durch alkoholisches Kaliumhydrat dagegen wurde es gespalten, jedoch auch bei Anwendung eines grosses Ueberschusses nie vollständig. Der ungelöst gebliebene Theil hatte verschiedene Schmelzpunkte: bei Anwendung einer Molekel Kaliumhydrat war er unzersetztes Monoacipiperazin, bei Verwendung von 5 Molekeln zeigte er den Schmelzpunkt 188°, war also vermuthlich Ditolylpiperazin. Letzteres entsteht nämlich bei der Darstellung des Monoacipiperazins als Nebenproduct und war vermuthlich von dem zur Spaltung verwendeten Präparate nicht vollständig getrennt. Auch die hier erhaltene Spaltungssäure

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4\overset{4}{N}<\begin{matrix}CH_2\,CH_2 . \overset{1}{N}H\,C_6H_4\overset{4}{C}H_3\\ CH_2\,COOH\end{matrix}$$

fiel anfangs harzig und ging sehr rasch in das Piperazin wieder über, sofort geschah dies beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure.

Von einer Reindarstellung wurde unter diesen Umständen abgesehen und das Baryumsalz der Säure aus der Ammonsalzlösung durch Chlorbaryum gefällt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Dasselbe enthält Krystallwasser, welches nur zum Theil bei 100° entweicht.

Berechnet für $Ba(C_{18}H_{21}N_2O_2)_2 + 4H_2O$	Gefunden im vacuumtrockenen Salz
Ba 17.1	16.9 pCt.
Berechnet für $Ba(C_{18}H_{21}N_2O_2)_2 + 2H_2O$	**Gefunden im bei 100° getrockneten Salz**
Ba 17.9	17.6 pCt.

LIV. Einwirkung von salpetriger Säure auf das *p*-Ditolylmonacipiperazin.

Hr. Salkind erhielt das Piperazin nach der zuvor beschriebenen Methode mit 70 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Piperazin wurde in Eisessig gelöst und portionenweise mit feingepulvertem Kaliumnitrit versetzt und dabei die Temperatur nicht über 17° steigen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein braungelber Niederschlag, welcher zwischen 228 und 240° schmolz. Er wurde aus heissem Aceton umkrystallisirt und lieferte Krystalle, welche nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus 60procentigem Alkohol in Form stark glänzender, farbloser Blättchen erhalten wurden, welche bei 263° schmolzen. Dieselben waren in Anilin, Eisessig, Aceton, Chloroform, concentrirter Salpetersäure, concentrirter Salzsäure und Alkohol leicht, in Schwefelkohlenstoff, Xylol, Aether,

Benzol, verdünnter Schwefelsäure, heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser, verdünnter Salpetersäure und Ligroïn garnicht löslich. Nach der Analyse lag ein Diacipiperazin vor und zwar war dies, wie die im folgenden Kapitel beschriebenen Versuche ergaben, das

Di-*p*-tolyl-$\alpha\beta$-diacipiperazin,

$$CH_3^1 . C_6H_4N^4 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CO - CO \end{matrix} > N^1 C_6H_4CH_3^4$$

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	73.5	73.5	73.6	—	—	pCt.
H	6.1	6.8	6.5	—	—	»
N	9.5	—	—	9.8	9.7	»

Aus 10 g Piperazin waren 8 g dieses Körpers erhalten worden.

Die Acetonmutterlauge dieses Körpers gab beim Einengen röthliche Krystalle, welche zwischen 171 und 174° schmolzen und die Liebermann'sche Reaction zeigten.

LV. Oxydation des *p*-Ditolylmonoacipiperazins.

Hr. Marein goss in die auf 20° abgekühlte Lösung des Piperazins in Eisessig eine Eisessiglösung von Chromsäure und erhielt unter fortwährender Kühlung auf Wasserzusatz einen fast schwarzen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Nach 5maligem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt bei 263° constant geworden. Die Analyse ergab die für die Formel:

$$CH_3 . C_6H_4N < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CO - CO \end{matrix} > N C_6H_4CH_3$$

berechneten Werthe:

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$		Gefunden		
C	73.5	73.8	73.3	pCt.
H	6.1	6.0	6.0	»

Durch Spaltung dieses Piperazins mit alkoholischer Kaliumhydratlösung wurde (s. das folgende Kapitel) Aethylenditolyldiamin (Schmelzpunkt 97.5°) und Oxalsäure gefunden. Dieselben Spaltungsproducte gab das sub LIV. beschriebene Diacipiperazin, so dass die beiden, da auch alle übrigen Eigenschaften übereinstimmten, als identisch angesehen werden müssen.

Dieses Diacipiperazin konnte durch Chromsäure in einer Lösung von Essigsäureanhydrid weiter oxydirt werden. Es entstand dabei eine Substanz, welche nach dem Auswaschen mit heissem Eisessig bei 300° noch nicht schmolz. Dieselbe stellt vermuthlich das Tetracipiperazin:

$$CH_3 . C_6H_4N < \begin{matrix} CO - CO \\ CO - CO \end{matrix} > N C_6H_4CH_3$$

dar. Durch *p*-Toluidin erleidet der Körper eine Spaltung in niedriger schmelzende Producte, unter denen das erwartete Oxatolid allerdings bis jetzt noch nicht mit aller Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

LVI. Spaltung des Paraditolyl-$\alpha\beta$-diacipiperazins durch Alkalien,

$$CH_3 . C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3.$$

Zur Zeit, als Hr. Barkan diese Aufgabe unternahm, war das Diacipiperazin noch nicht nach den zuvor beschriebenen Methoden erhalten worden. Er stellte sich dasselbe dar durch Einwirkung von Oxalsäure auf das Aethylenditolyldiamin. Da das zuerst durch Zusammengiessen von alkoholischen Lösungen der beiden Substanzen sich bildende oxalsaure Salz, dessen Zersetzungspunkt bei 190° lag, nur wenig Piperazin beim Erhitzen lieferte, wurde die secundäre Base mit 4 Molekülen wasserfreier Oxalsäure auf 230° erhitzt und die erhaltene glasartige Masse mit Wasser behandelt, sodann zur Entfernung der Schmieren mit Aether ausgewaschen und unter Zusatz von Thierkohle aus Eisessig umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 263°. Die Ausbeute betrug 40 pCt. Die Löslichkeitsverhältnisse der neuen Verbindung waren die sub LIV. angegebenen.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$		Gefunden				
C	73.5	72.8	72.8	—	—	pCt.
H	6.1	6.3	6.3	—	—	»
N	9.5	—	—	9.3	9.7	»

Auch dieses Piperazin wurde durch wässerige Kalilauge nicht gespalten.

Durch alkoholisches Kaliumhydrat im Ueberschuss wurde oxalsaures Salz und Aethylenditolyldiamin erhalten. Diese Spaltung findet in gewissem Grade auch statt, wenn nur 1 Molekül Kaliumhydrat genommen wird. Dabei entsteht aber das Kaliumsalz einer anderen organischen Säure, welche durch Salzsäure gefällt werden kann. Dieselbe ist nach all ihren Eigenschaften jedenfalls die Verbindung:

$$CH_3C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2-CH_2NHC_6H_4CH_3\\CO-COOH\end{matrix}$$

Sie wurde durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure in der Kälte in Form farbloser Krystalle erhalten, welche sich bei 135° zersetzten und erst bei 197° vollständig geschmolzen waren. Beim Kochen mit Eisessig ging die Säure in das ursprüngliche Piperazin wieder über. Die Salze krystallisirten meist schlecht, nur das Natriumsalz konnte in farblosen Krystallen erhalten werden, als die Lösung der Säure in Natriumcarbonat eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde.

LVII. Einwirkung von Monochloressigsäure auf Aethylen-α-dinaphtyldiamin, $C_{10}H_7NH.CH_2.CH_2.NH.C_{10}H_7$.

Die secundäre Base wurde nach der von Reuter[1]) angegebenen Methode gewonnen. Da das Verfahren ziemlich umständlich war und eine geringe Ausbeute ergab, stellte sich Hr. Malkin die Base mit 40 pCt. Ausbeute nach folgender Methode dar:

50 g α-Naphtylamin und 19 g wasserfreies Natriumcarbonat wurden verrieben und auf 130° erwärmt. Dann wurde am Rückflusskühler durch einen Scheidetrichter 33 g Aethylenbromid unter beständigem Schütteln nach und nach zugegeben. Nach etwa 20 Minuten, während welcher die Temperatur nicht über 140° steigen durfte, erstarrte der Kolbeninhalt. Die Masse wurde mit Wasser in der Hitze ausgewaschen, dann in heissem Alkohol gelöst; die sich in der Kälte beim Reiben mit dem Glasstab absetzenden Krystalle zeigten nach abermaliger Krystallisation aus Alkohol den auch von Reuter angegebenen Schmelzpunkt 127°.

3 g dieser Base wurden mit 0.78 g Natriumacetat und 0.9 g Monochloressigsäure 2 Stunden auf 170° am Rückflusskühler erhitzt Dann wurde die Masse einmal mit heissem mit Salzsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen, hierauf mit reinem Wasser ausgekocht und die zurückbleibende gelbe amorphe Masse mit Aether tüchtig durchgerieben. Dadurch ging sie in ein grünes krystallinisches Pulver über, welches nach dem Auswaschen mit Aether bei 221—223° schmolz. Bei den Wiederholungen des Versuches wurde die Zeit und die Reactionstemperatur zwischen 140 und 190° variirt und es ergab sich als höchste Ausbeute 30 pCt., wenn die Temperatur eine halbe Stunde auf 165° gehalten wurde.

Die Substanz war unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Xylol, Alkohol, Aether und Aethylenbromid, leicht löslich in Eisessig und Anilin. Bei dem Versuch dieselbe aus Eisessig umzukrystallisiren, ergab sich die merkwürdige Beobachtung, dass der Körper dadurch zersetzt wurde. Ebenso zersetzte heisses Anilin die Substanz und regenerirte daraus das Aethylendinaphtyldiamin (Schmp. 127°). Dadurch war der Verdacht erweckt, dass garnicht das erwartete Monoacipiperazin:

$$C_{10}H_7N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>NC_{10}H_7$$

vorliege und die noch gefärbten Krystalle wurden nun zur Analyse in frisch destillirtem Phenol gelöst und mit Ligroïn aus dieser Lösung gefällt.

Durch nochmalige Wiederholung dieser Operation und Waschen mit Aether wurde der Körper analysenrein. Die Substanz enthielt

[1]) Diese Berichte VIII, 23.

Chlor und gab nur bei sehr sorgfältig ausgeführten Verbrennungen mit vorgelegten langen Kupferspiralen und Bleichromat übereinstimmende Zahlen, welche den Körper als salzsaures Aethylendinaphtyldiamin erkennen liessen:

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2 . HCl$		Gefunden		
C	76.0	75.9	76.0	76.0 pCt.
H	6.0	6.6	6.3	6.3 »

Die Einwirkung von Oxalsäure auf die secundäre Base ist im Gange, ebenso die Reaction zwischen Chloressigsäure und Aethylen-β-dinaphtyldiamin.

322. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilide, Toluide und Naphtalide der Aepfelsäure.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

LVIII. Einwirkung von Aepfelsäure auf Anilin:

$$C_6H_5.NH.CO{-}CH_2$$
$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CO{-}CH\\ CH{-}CO\end{matrix}\!>\!NC_6H_5$$
$$CH_2{-}CO.NH.C_6H_5$$

Hr. Wisiroff stellte sich Aepfelsäuredianilid aus 2 Mol. Anilin und $1^1/_2$ Mol. Aepfelsäure dar. Erhitzt man länger als 2 Stunden und über 175°, so ist der Körper unrein. Bei den angegebenen Bedingungen jedoch bekommt man ihn nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in blättrigen, farblosen Krystallen, und die Ausbeute betrug 95 pCt. Dianilid aus 100 g Anilin. Der Schmelzpunkt des Präparates lag bei 197°, während Arppe[1]) den Schmelzpunkt 175° angiebt. Die Zerlegung in 5 Fractionen, welche alle denselben Schmelzpunkt zeigten, und die Elementaranalyse liessen keinen Zweifel, dass das Dianilid der Aepfelsäure

$$C_6H_5NH.CO.CH_2.CH.OH.CONHC_6H_5$$

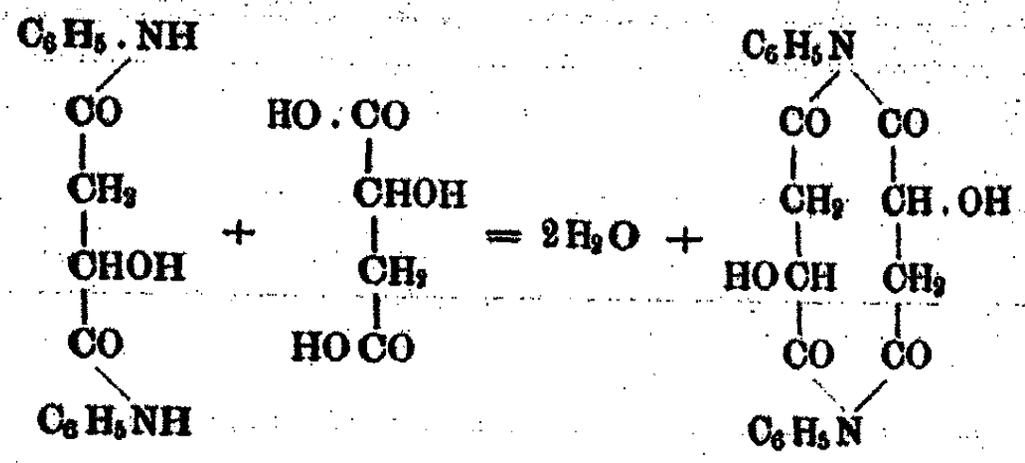
vorlag

[1]) Ann. Chem. Pharm. 96, 106.

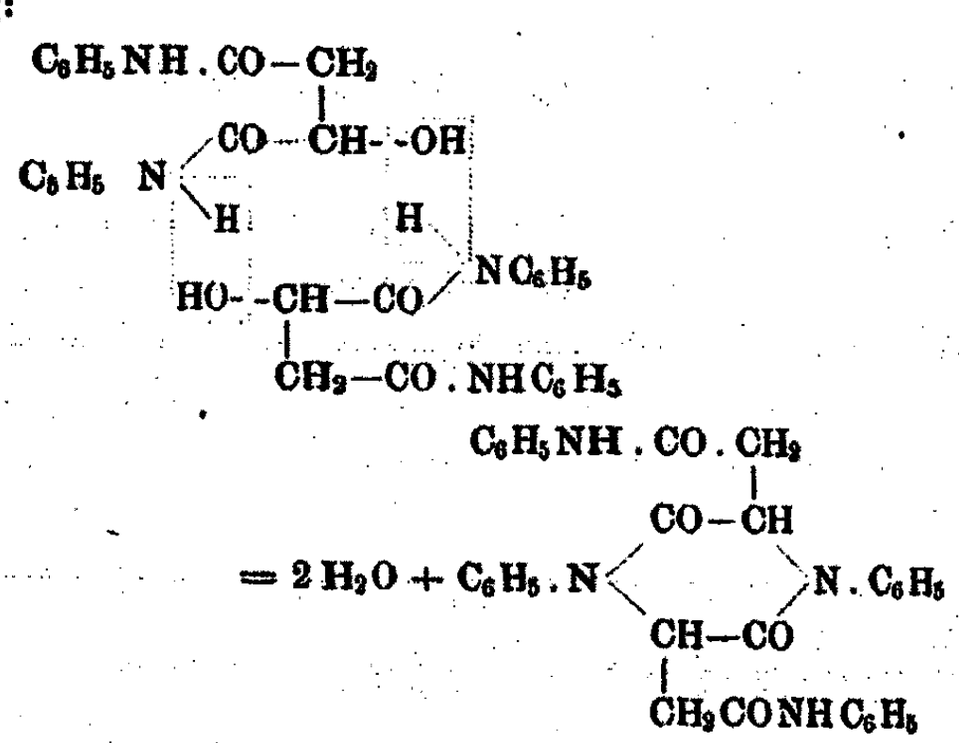
Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$		Gefunden						
C	67.6	67.7	67.7	67.2	—	—	—	pCt.
H	5.6	6.1	5.8	5.9	—	—	—	»
N	9.9	—	—	—	9.8	9.8	10.0	»

Ob die Schmelzpunktdifferenz etwa dadurch zu erklären ist, dass im einen Fall das Anilid der activen, im anderen Fall das der inactiven Aepfelsäure vorliegt, haben wir nicht weiter untersucht.

Wir wollten nun zunächst den der folgenden Gleichung entsprechenden Process durchführen:



Da sich jedoch bei zahlreichen Versuchen unter Variation der Mengenverhältnisse und der Temperatur keine fassbaren Substanzen mit constantem Schmelzpunkt, sondern meist das Ausgangsmaterial oder Zersetzungsproducte ergaben, kamen wir zu der Ansicht, dass sich derartige Ringe nur sehr schwer bilden, und versuchten nun das Dianilid in ein Piperazinderivat überzuführen, was äusserst leicht gelang:

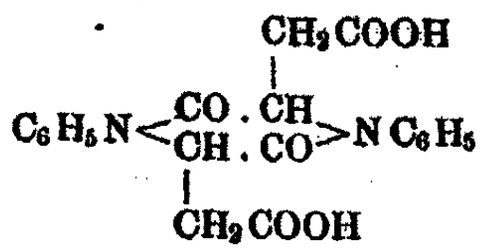


Zu diesem Behufe wurde das Dianilid (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (2 Mol.) auf 145—150° am Rückflusskühler erhitzt, bis die

Masse fest wurde. Dann wurde mit Alkohol gewaschen. Das farblose krystallinische Product (9.3 g aus 20 g Dianilid) ist in heissem Alkohol schwer löslich, in Aceton und Chloroform ist es ebenfalls löslich, am löslichsten ist dasselbe in Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure. Aus den Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzpunkt ging unzweifelhaft hervor, dass die Wasserabspaltung nicht etwa zu den gleich zusammengesetzten Dianiliden der Fumarsäure (Schmelzpunkt 211—212°) oder Maleïnsäure (Schmelzpunkt 87.5°) geführt hat. Der neue Körper ist wahrscheinlich ein Gemenge zweier geometrisch isomerer Verbindungen, was verständlich erscheint, da er zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Beim Erhitzen im Capillarrohr begann er bei 290° zu sintern und schmolz unter Zersetzung bei 300°.

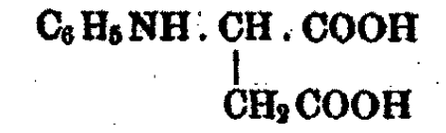
Ber. für $C_{32}H_{28}N_4O_4$		Gefunden							
C	72.5	72.1	72.3	72.3	72.5	71.9	71.9	—	— pCt.
H	4.9	4.8	5.3	5.3	5.2	5.4	5.6	—	— »
N	10.6	—	—	—	—	—	—	10.7	10.7 »

LIX. Einwirkung von Alkali auf das Dianilid der Piperazinsäure:



Diphenyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin-$\beta\delta$-homocarbonsäure.

Die Constitution des im vorigen Kapitel beschriebenen Piperazins konnte dadurch aufgeklärt werden, dass man dasselbe spaltete; Alkalien konnten zu der soeben formulirten zweibasischen Säure, concentrirte Säuren möglicherweise bis zur Anilidobernsteinsäure



führen. Die letztere Reaction, mit welcher sich Hr. Simchowitsch zur Zeit beschäftigt, ist noch nicht vollständig studirt. Dagegen hat die von Hrn. Wahgel durchgeführte Einwirkung von Alkalien das erwartete Resultat ergeben.

Das Piperazin war gegen wässriges Alkali auch beim Kochen mit einem Ueberschuss in concentrirter Lösung sehr beständig. Wendet man dagegen alkoholisches Kaliumhydrat (4 Mol.) an, so findet eine fast vollständige Zerlegung des Piperazins in Anilin und in das Kaliumsalz einer neuen Säure statt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben und dre

Rückstand mit Salzsäure angesäuert. Neben geringen Mengen in Ammoniumcarbonat unlöslicher Schmieren wurde als Hauptproduct eine zwischen 210—220° schmelzende Säure gewonnen. Die in Ammoniumcarbonat unlöslichen Antheile schmolzen theils bei 130°, theils bei 300°. Die genannte Säure wurde unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmolz zwischen 226—228°. Ein Theil derselben wurde den beim Fällen erhaltenen salzsauren Filtraten durch Aether entzogen.

Die Säure war in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton leicht löslich, in Benzol, Chloroform, Ligroïn und Säuren schwer löslich.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_6$		Gefunden			
C	62.8	62.7	62.9	63.0	62.9 pCt.
H	4.7	4.9	4.9	4.9	5.1 »

LX. Einwirkung von Aepfelsäure auf *o*-Toluidin.

Wir gedachten nunmehr die analoge Reaction mit den übrigen aromatischen Basen durchzuführen, stiessen aber hierbei auf ein abweichendes Verhalten. Beim Orthotoluidin ist, wie Hr. W. Moissejew fand, die Ausbeute an seither noch unbekannten Verbindungen mit der Aepfelsäure eine sehr unbefriedigende, so dass wir die Einwirkung von Essigsäureanhydrid vorläufig nicht ausgeführt haben.

1 Mol. Aepfelsäure und $1^1/_2$ Mol. Toluidin wurden 3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser ausgekocht. Dabei löste sich fast alles auf, beim Erkalten schied sich ein weisser amorpher, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslicher Körper aus, welcher aus letzterem Lösungsmittel in Form feiner weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 178° krystallisirte. Die Ausbeute betrug 1 pCt.

Aepfelsäuremonotoluid: $CH_3C_6H_4NH.CO.CH.OH.CH_2.COOH$ oder

$$CH_3C_6H_4NH.CO.CH_2.CHOH.COOH$$

	Berechnet	Gefunden
N	6.3	6.6 pCt.

Als 1 Mol. Aepfelsäure und 2 Mol. Toluidin in Reaction gebracht wurden, ergab sich dasselbe Resultat, nur war die Ausbeute an Monotoluid etwas grösser. Bei der Destillation von Aepfelsäure und Toluidin ging zwischen 230 und 300° ein rothes Oel über, welches nach dem Lösen in heissem Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 230—234° absetzte.

Nun wurde mit fast theoretischer Ausbeute das saure äpfelsaure Toluidin dargestellt, indem die ätherische Lösung der Aepfelsäure mit der berechneten Menge Base versetzt wurde. Das Salz schmolz zwischen 122—125°, war in Wasser, Alkohol, Benzol, Xylol und Aceton löslich. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ging

dieser Körper nach 2 stündigem Erhitzen auf 130—140° in eine Masse über, welche sich auf Ammoniakzusatz bis zur neutralen Reaction harzig abschied. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther wurden feine Nadeln vom Schmelzpunkt 105° erhalten, welche sich bei der weiteren Reinigung als Acettoluid (Schmelzpunkt 107°) erwiesen. Die Reaction war also folgendermaassen verlaufen:

2. $$\begin{array}{l}\mathrm{COOH}\,.\,\mathrm{NH_2C_6H_4CH_3}\\ |\\ \mathrm{CHOH}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{array} + \mathrm{C_2H_3O\,.\,O\,.\,OC_2H_3}$$

$$= \mathrm{H_2O} + 2\mathrm{CH_3CONHC_6H_4CH_3} + \begin{array}{l}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{CHOH}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{array}$$

Beim Erhitzen von 1 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Aepfelsäure wurde eine Schmelze erhalten, welche beim Behandeln mit Aether einen weissen Rückstand gab; derselbe wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und setzte sich dann in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 180.5—181.5° ab. Die Ausbeute betrug etwa 3 pCt. Die Substanz war leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Ligroïn und Aether; Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure lösten ebenfalls nicht. Die Lösungen wurden durch Eisenchlorid orangeroth gefärbt. Nach der Analyse lag das

Aepfelsäureditoluid, $\mathrm{C_7H_7NH\,.\,CO\,.\,CHOH\,.\,CH_2\,.\,CONHC_7H_7}$, vor:

Ber. für $\mathrm{C_{18}H_{20}N_2O_3}$		Gefunden				
C	69.2	69.9	68.9	—	—	pCt.
H	6.4	6.5	6.6	—	—	»
N	9.0	—	—	9.1	9.0	»

Aus dem Filtrat schied sich allmählich ein Oel aus, welches später krystallisirte und nach dem Umkrystallisiren aus Aether und aus Benzol sich als Aepfelsäuretoluid erwies:

$$\begin{array}{l}\mathrm{C_7H_7}\\ |\\ \mathrm{N}\\ /\quad\backslash\\ \mathrm{CO}\quad\mathrm{CO}\\ |\quad\quad|\\ \mathrm{CH_2.CHOH}\end{array}$$

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden				
C	64.4	64.6	64.2	—	—	pCt.
H	5.4	5.4	5.4	—	—	»
N	6.8	—	—	7.1	6.7	»

Die Substanz schmilzt zwischen 114.5 und 116°, ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Xylol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Schwefelsäure und Salzsäure, schwer löslich in Aether und Ligroïn. Eisenchlorid färbt die Lösungen ebenfalls orangeroth. In Soda löst sich der Körper ohne Kohlensäureentwicklung.

LXI. Einwirkung von Aepfelsäure auf Paratoluidin.

Hr. Stalnow hat aus 62.6 g Aepfelsäure und 100 g Toluidin durch Erhitzen auf 150—160° das Ditoluid dargestellt, dasselbe mit Wasser und Aether gereinigt und so 85 g erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz dasselbe zwischen 205—208°.

Das Aepfelsäuredi-*p*-toluid,

$$C_7H_7NH.CO.CHOH.CH_2.CO.NHC_7H_7,$$

war in Wasser, Alkali, Chloroform, Ligroïn nicht löslich, ebenso in verdünnter Salz- und Salpetersäure. Sehr schwer löslich war der Körper in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, Aceton, Xylol, löslich in heissem Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure.

Beim Erhitzen dieses Ditoluides mit Essigsäureanhydrid auf 160° entstand ein Product, welches mit Ammoniak ausgekocht und mit Chloroform gereinigt wurde. Zur Entfernung von unzersetztem Ditolid wurde mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand aus Anilin umkrystallisirt. Die so erhaltenen Nadeln waren in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Sie begannen zwischen 289—292° sich zu bräunen, wurden dann dunkler, schmolzen aber bei 360° noch nicht. Die Analyse ergab Zahlen, welche dafür sprachen, dass aus einer Molekel Aepfelsäureditoluid eine Molekel Wasser ausgetreten ist; wie sich aber aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen des Hrn. Jaunsnicker ergiebt, ist der Körper kein Piperazin, sondern das Di-*p*-toluid der Fumarsäure: $C_7H_7NH.CO.CH:CH.CO.NHC_7H_7$.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O_2$		Gefunden				
		Jaunsnicker		Stalnow		
C	73.5	73.4	73.4	—	—	pCt.
H	6.1	6.2	6.3	—	—	»
N	9.5	—	—	9.8	9.5	»

Da die Substanz von wässrigem Alkali nicht angegriffen wurde, so nahm Hr. Jaunsnicker 10procentiges, alkoholisches Kali und kochte so lange, bis sich alles gelöst hatte. Dann wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Die Säure, welche sich dabei ausschied und zum Theil auch noch durch Aus-

schütteln des Filtrates mit Aether gewonnen wurde, wurde in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt, ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie war sticketoffirei, sublimirte ohne zu schmelzen bei etwa 230° und zeigte alle Eigenschaften der Fumarsäure.

	Ber. für $C_4H_4O_4$	Gefunden	
C	41.4	41.6	41.2 pCt.
H	3.5	3.8	3.5 »

LXII. Einwirkung von Aepfelsäure auf α- und β-Naphtylamin.

Das Aepfelsäure-α-dinaphtalid,

$$C_{10}H_7NH.CO.CH_2.CHOH.CONHC_{10}H_7,$$

wurde von Hrn. Fehrmann durch directes Erhitzen von 1 Molekül Aepfelsäure und 2 Molekülen Base auf 150—160°, Waschen mit Wasser, Auskochen mit Aether, Umkrystallisiren aus Alkohol mit 23 pCt. Ausbeute als ein bei 205° schmelzender, krystallinischer Körper erhalten, welcher in Wasser, Alkalien und Säuren, ferner in Aether unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig, Chloroform, Benzol, Anilin und namentlich in Aethylenbromid leicht löslich war.

	Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_3$	Gefunden
C	75.0	75.2 pCt.
H	5.5	5.4 »

Essigsäureanhydrid wirkt auf die Substanz ein und zwar entstanden ungefähr 55 pCt. einer zwischen 223—224° schmelzenden, aus Anilin gut krystallisirenden Substanz, welche wie das Ausgangsmaterial sich gegen Lösungsmittel verhielt. Die Analyse dieser Verbindung führte zu Werthen, welche es wahrscheinlich machen, dass hier das Acetylproduct:

$$C_{10}H_7NH.CH_2.\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CONHC_{10}H_7$$

vorliegt.

	Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_4$	Gefunden
C	73.2	73.8 pCt.
H	5.2	5.5 »

Die Spaltung des Körpers durch Alkali muss über die Richtigkeit dieser Auffassung entscheiden.

β-Naphtylamin und Aepfelsäure liefert nach Versuchen der HHrn. Chenkin und Grünberg zwei Körper, von denen der eine das Aepfelsäuredinaphtalid darstellt.

Dasselbe wurde durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Eisessig gereinigt und aus Anilin umkrystallisirt. Es ist in allen sonst

gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und schmolz je nach der Art des Erhitzens unter Zersetzung bei 260 oder 263°.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_3$		Gefunden			
C	75.0	75.3	74.3	—	— pCt.
H	5.2	5.4	5.4	—	— »
N	7.3	—	—	7.9	8.0 »

Diese Substanz ist, wie aus Versuchen des Hrn. Chenkin und des Hrn. J. Moissejew, welcher die Arbeit fortsetzt, hervorgeht, gegen Essigsäureanhydrid sehr beständig.

Bei der Reinigung des Dinaphtalides mit heissem Wasser ging ein schwer löslicher Körper in Lösung, welcher daraus in farblosen Krystallen sich absetzte, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 193° schmolzen. Derselbe wird von Hrn. Grünberg weiter untersucht und scheint nach den Analysen das Aepfelsäure-β-naphtil,

$$C_{10}H_7N\begin{cases}CO-CH.OH\\ \quad\quad|\\ CO-CH_2\end{cases}$$

, zu sein.

Ber. für $C_{14}H_{11}NO_3$		Gefunden		
C	69.7	69.7	70.0	pCt.
H	4.6	4.8	4.7	»

---

323. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber die Anilide und Toluide der Weinsäure.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

LXIII. Einwirkung von Weinsäure auf Anilin.

Es wurden von Hrn. Meissner 3 Versuchsreihen angestellt, um zu erfahren, unter welchen Umständen die Weinsäure zur Bildung geschlossener Ketten mit Stickstoffatomen befähigt wäre.

1) Zur Darstellung der Verbindung

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CO-CHOH-CHOH-CO\\ CO-CHOH-CHOH-CO\end{matrix}>NC_6H_5$$

wurde saures weinsaures Anilin für sich erhitzt, um analog der Reaction der Glycine unter Abspaltung von Wasser zu reagiren.

Dabei entstand Tartranilsäure

$$C_6H_5NH.CO.CHOH.CHOH.COOH$$

und eine Reihe amorpher gelblicher Producte, welche in Eisessig gelöst und durch Wasser gefällt wurden. Durch diese oft wiederholte

Reinigung wurde ein amorphes Pulver erhalten, welches ohne zu schmelzen zwischen 200—225° zusammensinterte und sich dabei zersetzte. Dasselbe war in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol schwer löslich. Bei der Analyse verschiedener Fractionen wurden Zahlen erhalten, welche unter einander um 1 pCt. im Kohlenstoffgehalt differirten, von denen aber die folgenden der Formel C_6H_5NO sehr nahe kamen:

	Berechnet	Gefunden			
C	67.3	66.6	—	—	pCt.
H	4.7	4.8	—	—	»
N	13.1	—	12.9	13.1	»

Das piperazinähnliche Product, dessen Formel oben steht, hat sich jedenfalls nicht gebildet, denn dafür sind C: 57.9, H: 4.3, N: 6.7 pCt. verlangt.

Eine Verbindung C_6H_5NO ist von Proskauer und Sell [1]) aus einer Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S_2Br_2$, welche aus Phenylsenföl und Brom entstand, dargestellt worden. Nach der Angabe über diesen Körper ist er jedoch *nicht identisch mit dem vorliegenden Product*. Dieses hat jedenfalls nicht die einfache Formel. Seine Entstehung aus Anilin und Weinsäure könnte man sich erklären, wenn die letztere dabei zu Bernsteinsäure reducirt würde. Es ist aber nicht gelungen, diese Säure oder ihr Anhydrid in den Reactionsproducten aufzufinden.

2) Tartranilid wurde mit Weinsäure erhitzt, und zwar um Oxydation und Verkohlung zu vermeiden, unter Zusatz von Eisessig im Einschmelzrohr auf 160°. Nach dem Oeffnen des Rohres war Gasentwicklung zu bemerken. Die Aufarbeitung der Reactionsmasse ergab ein Product, welches einen niedrigeren Schmelzpunkt und geringeren Kohlenstoffgehalt hatte, als das zuvor beschriebene, aber die Ausbeute war sehr gering.

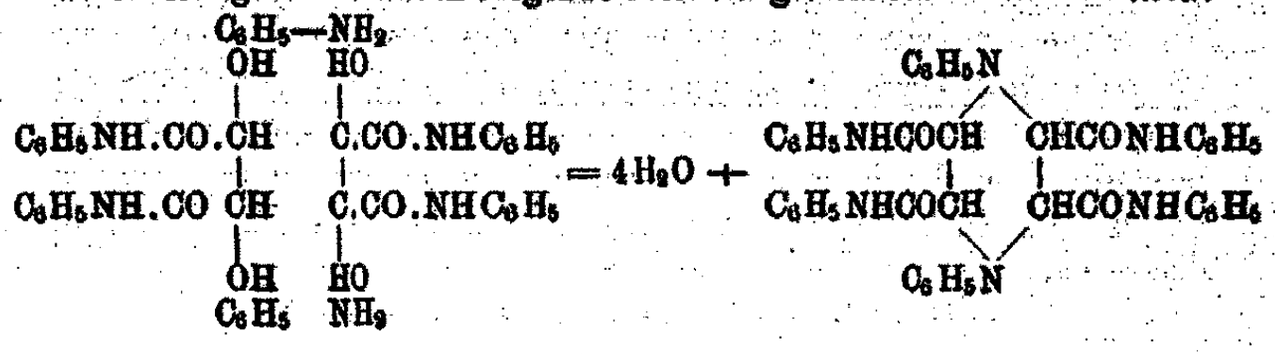
3) Tartranilid wurde mit Weinsäure und Phosphorpentoxyd auf 175—180° erhitzt. Nach dem Auskochen mit Wasser, Lösen in Alkohol und Eisessig, Fällen mit Wasser wurde ein dunkelgelbes Pulver erhalten, welches zwischen 170—175° zusammensinterte und sich *zersetzte*.

Seine Menge war indess sehr klein, so dass es unentschieden bleiben muss, ob die Verbindung das gesuchte Piperazin darstellt. Eine Verbrennung ergab C: 57.2 (statt 57.9), H: 5.9 (statt 4.3 pCt.).

Hr. von Lachowicki-Czechowicz, welcher zur Zeit diese Arbeit fortgesetzt, hat bis jetzt die Ausbeute an Tartranilid gegenüber der Arppe'schen Methode [2]) bedeutend verbessert und studirt nun einer-

[1]) Diese Berichte IX, 1264.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 98, 352.

seite die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, um zu erfahren, ob die Verbindung sich analog dem Aepfelsäurediamilid verhält, andererseits aber verfolgt er die durch folgende Gleichung veranschaulichte Reaction:



LXIV. Einwirkung von Weinsäure und Orthotoluidin.

Hr. Djatlowizky constatirte zunächst, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Weinsäurelösung auf in Aether gelöstes Toluidin stets das saure Salz entsteht. Nahm man 2 Moleküle Toluidin, so blieb die Hälfte unverändert. Das saure weinsaure *o*-Toluidin wurde durch Waschen mit Aether gereinigt und schmolz zwischen 151 und 152°. Dasselbe ist in kaltem Wasser, Natronlauge, Salzsäure, sowie in Alkohol, ferner in heissem Xylol und Eisessig löslich, schwer löslich in heissem Aceton, sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff auch in der Hitze.

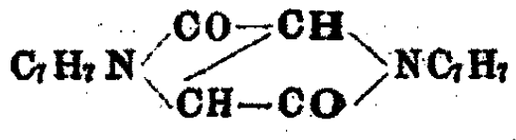
Als das Salz mit 1 Molekül Toluidin im Oelbad auf 160° erhitzt wurde, trat Wasser aus. Bei längerem Erhitzen wurde die Masse namentlich unter Umrühren mit dem Glasstab fest. Sie wurde mit Wasser ausgekocht und der ungelöst gebliebene Theil wiederholt aus 70procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen weissen Blättchen schmolzen zwischen 182 und 183°. Ihre Menge betrug 60 pCt. Der Körper war in Wasser fast unlöslich, ebenso in Natronlauge und Salzsäure, durch welche er auch beim Kochen nicht verändert wurde, ferner fast unlöslich in Aether. Schwer löslich war die Substanz in heissem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heissem Aceton, Xylol und Eisessig, namentlich aber in Alkohol.

Der Analyse nach lag der Ditoluid vor:

$$CH_3C_6H_4NH.CO.CHOH.CHOH.CONHC_6H_4CH_3$$

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4$	Gefunden		
C	65.85	66.0	65.5	— pCt.
H	6.1	6.1	6.3	— »
N	8.5	—	—	8.9 »

Würde die Einwirkung des Essigsäureanhydrides analog wie beim Aepfelsäurediamilid verlaufen sein, so hätte folgendes Piperazin entstehen müssen.



Dasselbe entstand jedoch nicht, sondern das Essigsäureanhydrid wirkte lediglich acetylirend. Daraus geht hervor, dass die Parabindung in den Piperazinen wohl nicht so leicht eintritt, als es nach den Versuchen von Abenius mit Chlorphosphor der Fall sein soll.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid ging bei 135—140° vor sich. Die feste Masse wurde mit Ammoniak ausgekocht, mit Aether behandelt und der Rückstand in Chloroform gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Theil, auf Aetherzusatz der Rest des Diacetylproductes aus.

$$C_7H_7.NH.CO.CH{-}CH.CONH.C_7H_7$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |$$
$$CH_3.CO.O\quad O.COCH_3$$

Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6$		Gefunden		
C	64.1	64.7	63.9	— pCt.
H	5.8	4.9	6.0	— »
N	6.8	—	—	7.2 »

Die Substanz schmolz unter Zersetzung zwischen 221—222° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Ausgangsmaterial. Nur in heissem Chloroform war sie leichter löslich.

Hr. Worms stellte in analoger Weise das saure weinsaure Paratoluidin dar, welches bei 198° unter Zersetzung schmolz, und aus diesem durch Erhitzen mit *p*-Toluidin auf 185° das Ditoluid. Dieses krystallisirte aus heissem Alkohol in weissen seidenglänzenden Nadeln, welche unter Zersetzung bei 264° schmolzen.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4$		Gefunden	
C	65.85	66.5	66.2 pCt.
H	6.1	5.6	6.2 »

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde eine Substanz erhalten, welche nach dem Waschen mit Ammoniak fünfmal aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Ihr Schmelzpunkt lag bei 202°.

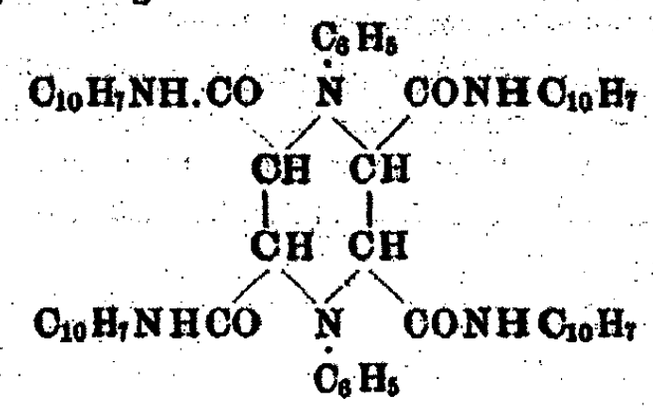
Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_6$		Gefunden
C	64.1	64.7 pCt.
H	5.8	6.1 »

Danach stellt der Körper das Diacetylproduct dar:

$$\begin{array}{l} CONHC_7H_7 \\ | \\ CHOCOCH_3 \\ | \\ CHOCOCH_3 \\ | \\ CONHC_7H_7 \end{array}$$

Die noch fehlenden Naphtalide der Weinsäure sollen ebenfalls dargestellt und mit Essigsäureanhydrid behandelt werden. Ferner

gedenken wir auch auf diese Verbindungen der Weinsäure primäre Basen einwirken zu lassen, um zu erfahren, ob dieselben zur Bildung folgender Ringe befähigt sind:



---

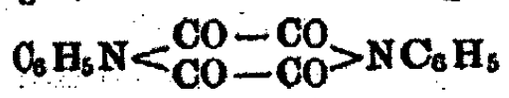
324. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Versuche zur Darstellung von Tetraci- und Triacipiperazinen der aromatischen Reihe.

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

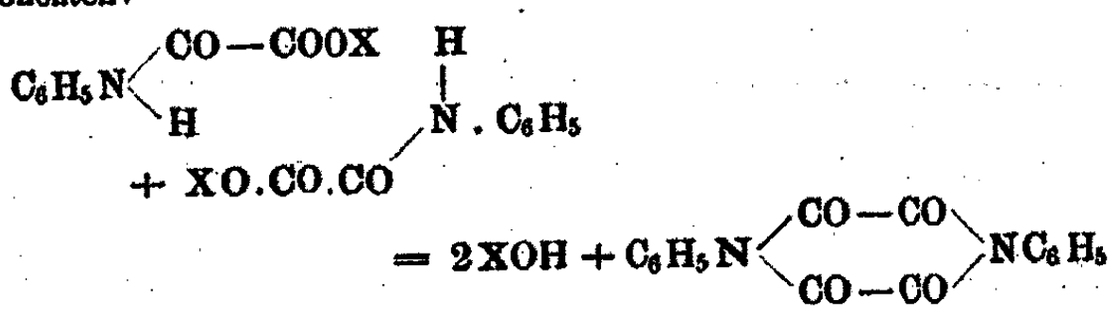
(Eingegangen am 21. Juni.)

LXV. Versuche zur Synthese des Diphenyltetracipiperazins.

Die in einer vorläufigen Mittheilung schon erwähnten Versuche des Hrn. Müller, welche im Jahre 1887 im Leipziger Universitätslaboratorium ausgeführt worden sind, gewinnen dadurch nunmehr ein besonderes Interesse, dass die Existenzfähigkeit des Diphenyltetracipiperazins durch Abenius und die vorhergehenden Mittheilung nachgewiesen ist. Sie zeigen, dass die Verbindung



sich zwar als relativ beständig bildet, wenn der Ring schon vorhanden ist, dass aber die Reactionen, welche zur Ringbildung aus den Componenten:



führen sollten, nicht eintreten.

Chloroxalsäureisamyläther, $Cl.CO,COOC_5H_{11}$, wurde durch Einwirkung von 2 Mol. Anilin in ätherischer Lösung in salzsaures Anilin, welches ausfiel, und in ein braunrothes Oel gespalten, welches den **Oxanilsäureamylester** darstellte.

Beim Erhitzen im Oelbade ging eine farblose Flüssigkeit über, während ein weisser krystallinischer Körper zurückblieb. Das Destillat erwies sich bei der Rectification als **Oxalsäurediamylester** (Sdp. 262°) und der aus Benzol umkrystallisirte Rückstand als **Oxanilid** (Schmp. 250°).

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O_2$		Gefunden	
C	70.0	70.1	— pCt.
H	5.0	5.1	— »
N	11.7	—	11.6 »

Durch Spaltung mit Kali wurde Anilin und Oxalsäure erhalten. Die Reaction war mithin folgendermaassen verlaufen:

$$C_6H_5NH.CO.CO.OC_5H_{11} + C_6H_5NH.CO.CO.OC_5H_{11} = \begin{matrix} C_6H_5NHCO \\ | \\ C_6H_5NHCO \end{matrix} + \begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ | \\ COOC_5H_{11}. \end{matrix}$$

Als der Oxanilsäureamylester mit Salzsäure in der Kälte gesättigt und dann der Destillation unterworfen wurde, trat Oxanilid, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Isoamylchlorid auf.

Nun wurde der bereits von **Klinger**[1]) beschriebene **Phenyloxaminsäureäthylester** (Schmp. 67°) dargestellt. Klinger erwähnt, dass beim Destilliren der Geruch von Phenylcarbylamin auftritt. Wir fanden ausser diesem Körper Alkohol, Kohlensäure, Kohlenoxyd und im Rückstand Oxanilid, so dass die Spaltung folgendermaassen verlief:

$$3\,C_6H_5NH.CO.COOC_2H_5 = C_6H_5NC + HOC_2H_5 + 2CO_2 + CO + \begin{matrix} C_6H_5NHCO \\ | \\ C_6H_5NHCO \end{matrix} + (C_2H_5)_2O.$$

Die unter Durchleiten von Chlorwasserstoff ausgeführte Destillation ergab folgenden Verlauf:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.CO.COOC_2H_5 \\ + \\ C_6H_5NH.CO.COOC_2H_5 \end{matrix} \quad \begin{matrix} HCl \\ \\ HCl \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5NHCO \\ | \\ C_6H_5NHCO \end{matrix} + C_2H_5Cl + C_2H_5Cl + \begin{matrix} CO_2 \\ \\ CO \end{matrix} + H_2O.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 263.

Der Versuch, dem Phenyloxaminsäureester durch Natriumäthylat Alkohol zu entziehen, ergab oxanilsaures Natron, aus welchem die Oxanilsäure vom Schmp. 149° in Form weisser Krystalle dargestellt werden konnte.

Endlich wurde noch versucht, Oxanilid mit wasserfreier Oxalsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5NHCO.CONHC_6H_5 + HO.CO.CO.OH = 2H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_5$$

unter Zuhülfenahme von Phosphorpentachlorid reagiren zu lassen.

Dabei wirkte letzteres aber lediglich auf die Oxalsäure ein und das Oxanilid konnte fast quantitativ zurückgewonnen werden.

LXVI. Einwirkung von Oxalsäure auf Phenylglycinanilid.

Hr. Wittlich versuchte die Synthese eines Triacipiperazins auf folgendem Wege zu bewerkstelligen:

$$C_6H_5.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5 + HO.CO.COOH = 2H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}COCH_2\\CO-CO\end{matrix}>NC_6H_5.$$

Oxalsäure wirkte bei 140—145° auf das Anilid ein. Wurde dieselbe in kleinen Mengen eingetragen, so war eine Kohlensäureentwickelung nicht zu bemerken. Nach dem Behandeln mit heissem Wasser und Alkohol blieben 20 pCt. eines farblosen krystallinischen Körpers zurück, welcher zwischen 243—246° schmolz. Der Schmelzpunkt wurde beim Umkrystallisiren aus Xylol oder Eisessig auf 245 bis 247° erhöht. Trotz des anscheinend constanten Schmelzpunktes war der Körper kein einheitliches Präparat. Als er nämlich aus Xylol fractionirt krystallisirt wurde, ergab die Analyse der einzelnen Fractionen Zahlen, welche auf eine Zerlegung in Oxanilid (I) und Diphenyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin (II) deuteten.

	I. Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$	II. Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
C	70.0	72.2 pCt.
H	5.0	5.3 »
N	11.7	10.5 »

Gefunden

C	70.7	71.3	71.7	71.9	72.1	72.2	72.2 pCt.
H.	5.1	5.2	4.8	4.9	5.0	5.1	5.1 »
N	—	11.2	—	—	10.8	—	— »

Zur Entscheidung der Frage, ob die Reaction wirklich im Sinne der Gleichung

$$\begin{aligned} &C_6H_5.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5 \\ +\ &C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5 \\ &\quad +\ HO.CO.COOH \end{aligned} = \begin{aligned} &C_6H_5N{<}\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}{>}C_6H_5 \\ +\ &C_6H_5NHCO.CONHC_6H_5 \\ &\quad +\ 2H_2O \end{aligned}$$

vor sich gegangen war, wurde, da bei der nahezu gleichen Schwerlöslichkeit der beiden Körper und ihren naheliegenden Schmelzpunkten (250° bezw. 265°) eine Trennung kaum möglich erschien, das Gemenge mit Kali gespalten und dadurch Oxalsäure, Anilin und Phenylglycin erhalten. Letzteres konnte aber auch aus dem erwarteten Triacipiperazin entstehen. Die Einwirkung von salpetriger Säure in Eisessiglösung lieferte indess Nitrosooxanilid, so dass die Richtigkeit der in der Gleichung niedergelegten Auffassung des Processes ausser Zweifel steht.

LXVII. Einwirkung von Chloracetamid auf Oxanilid.

Da wir beobachtet hatten, dass die beiden Körper aufeinander reagirten, so veranlassten wir Hrn. Ch. Trapesonzjanz die Einwirkungsproducte zu untersuchen und namentlich festzustellen, ob sich ein Triacipiperazin im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N{<}\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}{>}NC_6H_5 + ClCH_2CONH_2$$

$$= NH_4Cl + C_6H_5N{<}\begin{matrix}CO\\CH_2CO\end{matrix}\begin{matrix}CO\\\end{matrix}{>}NC_6H_5$$

bilden würde.

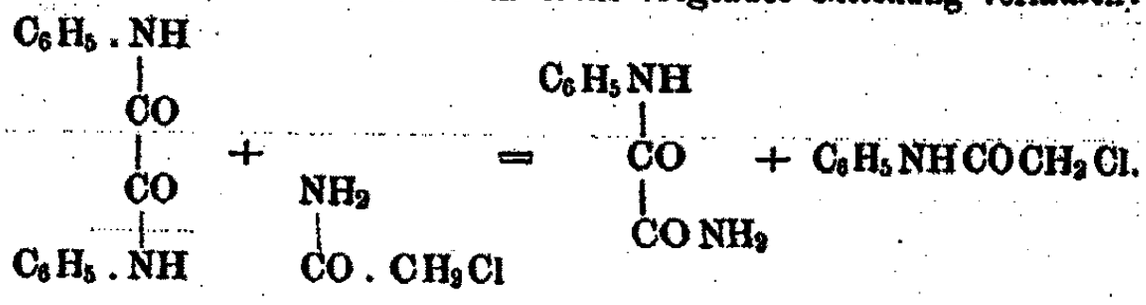
Die Reaction fand erst bei 230° statt. Dieselbe wurde dadurch zu Ende geführt, dass bei 240° die berechnete Menge Chloracetamid in kleinen Mengen eingetragen wurde. Dabei trat lebhafte Gasentwickelung ein. Die Masse wurde mit heissem Wasser ausgezogen und so vom unveränderten Oxanilid (13 g von 20 g in Arbeit genommen) getrennt. Aus der wässerigen Lösung krystallisirten gelbbraun gefärbte Körper, welche zwischen 120—200° schmolzen. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden dieselben getrennt. Aus dem Destillat schieden sich farblose Krystalle aus, welche bei 134—135° schmolzen, während der Rückstand nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether, Alkohol, Xylol und Chloroform zwischen 223—224° glatt schmolz. Die beiden Substanzen konnten auch durch Auskochen mit Ligroïn getrennt werden, in welchem der niedriger schmelzende löslich ist. Aus dem Studium der Eigenschaften dieser Verbindungen und ihrer Analysen ging hervor, dass die eine Substanz Chloressigsäureanilid, Schmelzpunkt 134.5°, $C_6H_5NH.CO.CH_2Cl$, war.

Ber. für C_8H_8NOCl		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	56.6	56.8	—	—	—	pCt.
H	4.7	5.0	—	—	—	»
N	8.3	—	8.3	8.6	—	»
Cl	20.9	—	—	—	20.6	» (nach Carius).

Die andere Verbindung war Phenyloxamid, Schmelzpunkt 224°, $C_6H_5NH.CO.CONH_2$.

Ber. für $C_8H_8NO_2$		Gefunden
C	58.5	58.0 pCt.
H	4.8	5.3 »

Der Process war sonach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



---

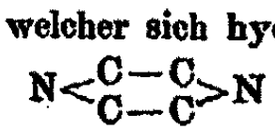
325. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Versuche zur Darstellung von Ringen, welche zwei Stickstoffatome und zwei, drei und sechs Kohlenstoffatome enthalten.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

LXVIII. Einwirkung von Methylenjodid und Trimethylenbromid auf Anilin.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich hydrirte Ringe vom Typus



bilden, legte es nahe, zu versuchen, ob auch bei einer grösseren oder kleineren Anzahl Kohlenstoffatome die für die Ringschliessung günstigen Bedingungen vorhanden seien, da hierdurch am ehesten ein Schluss auf die Richtung der Stickstoffvalenzen gezogen werden kann. Von diesen an anderer Stelle weiter ausgeführten Ueberlegungen ausgehend, wurde zunächst die Einwirkung des Methylenjodids auf Anilin durch Hrn. Bergson einer erneuten Bearbeitung unterzogen.

Pratesi[1]) hatte aus Formaldehyd und Anilin eine bei 48 — 49° schmelzende Base dargestellt, welcher er die Formel

$$C_6H_5N(H)-CH_2-N(H)C_6H_5$$

gab. Julie Lermontoff[2]) erhielt eine dickflüssige Base, welche nicht flüchtig war und deren Salze meist nicht krystallisirten. Sie soll dieselbe Formel besitzen. Die Verbindung

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

dagegen scheint noch Niemand in Händen gehabt zu haben, obwohl zahlreiche Derivate dieses Ringes bekannt sind.

Eine grosse Zahl von Versuchen zeigte, dass die Darstellung dieses Körpers in der That mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Methylenjodid und Anilin reagirten zwar schon bei 105 — 110° aufeinander, aber die Reactionsproducte stellten fast immer, gleichgiltig welche Mengenverhältnisse genommen wurden, glasartige Massen dar, aus welchen trotz der verschiedensten Reinigungsmethoden keine gut charakterisirten Substanzen isolirt werden konnten. Da wir hoffen, durch Verwendung von Methylenchlorid zu besseren Resultaten zu kommen, so soll hier nur noch mitgetheilt werden, dass einige der amorphen Producte analysirt worden sind und dass die hierbei ermittelten Werthe für ein Gemisch der beiden Körper

I. $C_6H_5.NH.CH_2.NH.C_6H_5$ und II. $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$

sprechen.

	Berechnet	Gefunden							
I. für $C_{13}H_{14}N_2$		a	b	c	d	e	f	g	
C	78.8	—	—	77.7	78.1	78.2	78.9	79.7	pCt.
H	7.1	—	—	6.9	7.1	7.2	7.0	6.8	»
N	14.1	14.3	14.2	—	—	—	—	—	»

Berechnet II. für $C_{14}H_{14}N_2$

C	80.0 pCt.
H	6.7 »
N	13.3 »

Die einzelnen Fractionen zeigten weder beim Schmelzen noch gegen Lösungsmittel ein einheitliches Verhalten.

Hr. Stawitzky ist mit Versuchen beschäftigt, die Verbindung

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

aus Anilin und Trimethylenbromid darzustellen, und fand, dass

---

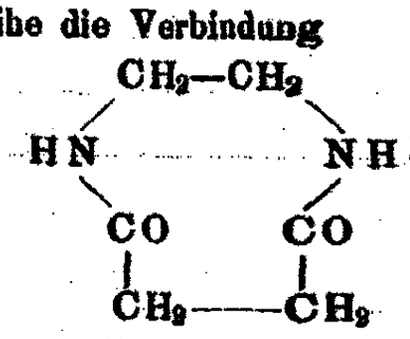
[1]) Gazzetta Chimica Italiana XIV, 353.

[2]) Diese Berichte VII, 1200.

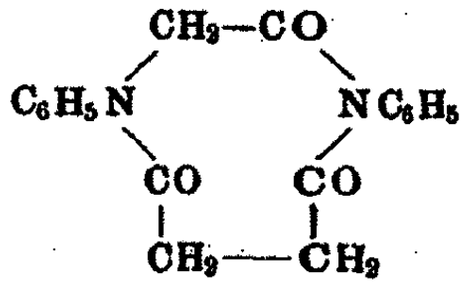
diese Körper bei Anwesenheit von Natriumcarbonat aufeinander reagiren. Die Reaction war bei 140° beendigt. Nach dem Waschen mit Wasser hinterblieb eine harzige Masse, welche durch Destillation mit Wasserdampf von den nicht in Reaction getretenen Ausgangsmaterialien befreit wurde und nach dem Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln aus Chloroformlösung durch Aether als festes, noch etwas grau gefärbtes Pulver erhalten wurde. Diese Base gab mit Salzsäure ein aus heissem Alkohol gut krystallisirendes, salzsaures Salz, welches zwischen 221 — 224° schmolz und weiter untersucht werden soll.

LXIX. Einwirkung von Bernsteinsäure auf Aethylendiphenyldiamin.

Da in der Fettreihe die Verbindung



durch A. Mason[1]) dargestellt worden ist, wir aber, wie im vorigen Jahre[2]) mitgetheilt wurde, aus Phenylglycinanilid und Bernsteinsäure nicht die Verbindung



erhalten konnten, so musste aufgeklärt werden, ob die Phenylgruppen oder die Gruppe CO das damals beschriebene abweichende Verhalten bedingten. Wir veranlassten daher Hrn. Kurchin, die in der Capitelüberschrift bezeichnete Reaction auszuführen, und derselbe fand, dass die Ingredienzen bei 175 — 180° energisch aufeinander einwirken. Dabei wurde auffallenderweise Anilin frei. Der feste Rückstand wurde mit Wasser behandelt und der ungelöste Theil aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Eigenschaften der Substanz (Schmp. 163°) und die Analyse liessen keinen Zweifel, dass Diphenylpiperazin vorlag.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2$		Gefunden		
C	80.7	81.1	80.8	— pCt.
H	7.6	7.6	7.8	— »
N	11.8	—	—	12.1 »

[1]) Diese Berichte XXII, Ref. 194.
[2]) Diese Berichte XXII, 1807.

In den wässerigen Lösungen wurde lediglich Bernsteinsäure und Anilin gefunden. Die Reaction war folglich nach dieser Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\H\quad\quad H\end{matrix}>NC_6H_5$$
$$C_6H_5N<\begin{matrix}H\quad\quad H\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NC_6H_5 \quad + C_2H_4(COOH)_2$$

$$= C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NC_6H_5 + C_2H_4(COONH_3C_6H_5)_2.$$

Um zu entscheiden, ob die Phenylgruppen nur die Schliessung des achtgliedrigen Ringes oder auch die Anlagerung des Bernsteinsäurerestes unmöglich machten, führte Hr. Teichfeld auf unsere Veranlassung die Reaction mit Bernsteinsäureanhydrid aus.

Bei 150 — 160° wurde Wasser abgespalten. Aus der Reactionsmasse wurde wieder das gut krystallisirende Diphenylpiperazin isolirt. Ausserdem aber war eine neue Säure entstanden, welche nach dem Ausziehen der Schmelze mit Ammoniak aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als Harz ausgeschieden wurde. Dieses wurde einige Male mit Wasser ausgekocht, dann in Aether oder Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroïn bis zur Trübung versetzt. Durch fractionirte (11 Fractionen) Fällung wurden Krystalle erhalten, welche unter Gasentwickelung zwischen 76 und 80° schmolzen und ein schwer lösliches Baryumsalz gaben. Die Analyse der Säure ergab, dass dieselbe höchst wahrscheinlich die Zusammensetzung

$$C_6H_5N.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$$
$$|$$
$$CO.CH_2.CH_2.COOH$$

besitzt.

	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_3$	Gefunden in verschiedenen Fractionen:		
C	69.2	68.3	67.1	67.00 pCt.
H	6.4	6.0	6.3	6.45 »

LXX. Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Phenylglycinanilid.

Nachdem durch W. Michler und E. Keller[1]) der Beweis erbracht worden war, dass aus Aethylendiphenyldiamin und Phosgengas die Verbindung

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO\end{matrix}N.C_6H_5$$

[1]) Diese Berichte XIV, 2182. A. Hansen veröffentlichte l. c. XX, 784 dieselbe Arbeit. Ihm ist offenbar die Untersuchung von Michler und Keller nicht bekannt gewesen, sonst hätte er dieselbe, da sich Differenzen in den Schmelzpunkten zeigen, erwähnen müssen.

entsteht, wollten wir erfahren, ob der Ersatz einer Methylengruppe durch die Gruppe CO den Verlauf der Reaction alterire. Dieser für die Beurtheilung der »Spannungsverhältnisse« in den stickstoffhaltigen Ringen höchst wichtige Versuch wurde von Hrn. Sinewitz ausgeführt.

Derselbe constatirte, dass in Benzollösung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 112—114° keine nennenswerthe Einwirkung stattfindet. Es wurde daher die Temperatur auf 140° gesteigert und während zweier Stunden durch 14 g Anilid Phosgengas geleitet. Das Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak fractionirt gefällt. Es fiel zuletzt ein helles Pulver aus, welches aus alkoholischer Lösung durch Wasser in Form verfilzter Nadeln gefällt wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden farblose, lange Nadeln erhalten, welche bei 132° schmolzen und deren Menge 40.5 pCt. betrug.

Die Substanz war leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, heissem Ligroïn, verdünnten und concentrirten Säuren, schwer löslich in kaltem Ligroïn und heissem Wasser, unlöslich in Alkalien. Der Körper wurde von Salzsäure und Natriumnitrit nicht verändert. Er besass basische Eigenschaften und gab ein bei 86—87° schmelzendes, schwefelsaures Salz. Die Analyse ergab Zahlen, welche am besten auf die Formel C_7H_7N stimmten:

	Ber. für C_7H_7N	Gefunden						
C	80.0	79.6	79.9	80.2	—	—	—	pCt.
H	6.7	6.9	6.7	6.2	—	—	—	»
N	13.3	—	—	—	13.6	13.4	13.7	»

Dieser Körper war identisch mit dem bekannten

Aethenyldiphenylamidin[1]), $C_6H_5NH.C(CH_3)=N.C_6H_5$.

Seine Entstehung aus den Ingredienzien

$$C_6H_5NH.CH_2.CO.NHC_6H_5 + COCl_2 = C_6H_5NH.C(CH_3)=N.C_6H_5 + CO_2 + [Cl_2?]$$

ist einer der seltsamsten Processe in der ganzen Reihe von Reactionen, welche wir mit den aromatischen secundären Basen durchgeführt haben. Da die Substanz aus dem Anilid durch Austritt von Sauerstoff entsteht:

$$C_6H_5NH.CH_2CONHC_6H_5 = O + C_6H_5.NH.CH.\overset{H}{C}(\wedge)\overset{H}{N}.C_6H_5 = C_6H_5NH.C(CH_3)=NC_6H_5,$$

[1]) Beilstein II, p. 258.

so glaubten wir, nach Oxanilid suchen zu müssen, konnten aber aus den Nebenproducten nur chlorhaltige, zwischen 70 und 115° schmelzende Producte isoliren, deren Natur vorläufig nicht aufgeklärt ist.

Am wahrscheinlichsten ist, dass das Chlor oder der Sauerstoff einer zweiten Molekel des Anilides die am Stickstoffe gebundenen Wasserstoffatome entzieht. Dann müsste eine Verbindung

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

entstehen, welche wir aus Methylendiphenyldiamin und Phosgen zu erhalten hoffen, um sie mit den erwähnten Nebenproducten zu vergleichen.

---

326. F. Herrmann: Zur Frage der Configuration des Benzol- und Hexamethylenmoleküls.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Zwei in diesen Berichten erschienene Abhandlungen von H. Sachse [1]) haben die Configuration des Benzol- und Hexamethylenmoleküles zum Gegenstand. Da in keiner dieser Abhandlungen eine kurz vorher ebenfalls in diesen Berichten [2]) von mir veröffentlichte Mittheilung, welche den gleichen Gegenstand behandelt, erwähnt worden ist, so sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Die von H. Sachse gegebenen Diagramme [3]) lassen sich mit den von mir aufgestellten direct vergleichen, sobald man in den ersteren die Lage der Schwerpunkte der Atome in Betracht zieht. Während jedoch H. Sachse auf Grund seiner Entwicklungen die absolute gegenseitige Lage der Atome in seinen Diagrammen zu bestimmen sucht, gelten meine Ueberlegungen nur der Ermittlung der relativen gegenseitigen Lage der Atome, soweit dadurch die Symmetrieverhältnisse des räumlich gedachten Atomcomplexes bestimmt werden.

Ohne hier auf eine Kritik der von H. Sachse gemachten Voraussetzungen oder auf eine Vertheidigung meiner Betrachtungsweise

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2580; XXIII, 1368.

[2]) Diese Berichte XXI, 1949.

[3]) Ueber die Definition der Begriffe »Configuration« und »Diagramm« vergl. J. Clerk Maxwell: Matter and Motion, deutsche Uebersetzung von E. v. Fleischl: Substanz und Bewegung, Artikel IV und V Braunschweig 1881.

einzugehen, erlaube ich mir nur kurz die Ergebnisse der Vergleichung der von Sachse und mir angegebenen Diagramme anzuführen.

Die Configuration für das Molekül C_6H_{12} ist von mir a. a. O. [1]) dadurch ausgeführt worden, dass die Kohlenstoffatome in die Schwerpunkte der Flächen eines Hexaëders (oder in die Eckpunkte eines Octaëders), die Wasserstoffatome dagegen in die Schwerpunkte der Flächen eines Rhombendodecaëders (oder, was dasselbe ist, in die Mittelpunkte der Kanten desselben oder eines mit dem ersten concentrischen Hexaëders oder Octaëders) verlegt werden. Die an und für sich ihrer Lage nach völlig gleichwerthigen Wasserstoffatome lassen sich scheiden in ein 6zähliges System, welches in einer Medianebene des ganzen Atomcomplexes gelegen ist und in ein weiteres 6zähliges System, welches in zwei 3zählige Punktgruppen zerfällt, die in zwei der Medianebene parallelen Ebenen liegen und gleichseitige Dreiecke bestimmen. Diese beiden 3zähligen Punktgruppen liegen zu der Medianebene nicht symmetrisch. Sie sind dadurch charakterisirt, dass sie durch geeignete Verschiebung im Raume in der Richtung der ihre Schwerpunkte verbindenden Geraden in die gegenseitige Lage der Eckpunkte eines Octaëders zu bringen sind und es möge daher ein derartiges System von 6 Punkten kurz ein System octaëdrischer Eckpunkte genannt werden. In dem von mir gegebenen Diagramm des Hexamethylens befinden sich also die Kohlenstoffatome in einem inneren System octaëdrischer Endpunkte, die 12 Wasserstoffatome zerfallen in ein 6zähliges ebenes System in einer Medianebene des ganzen Complexes und in ein äusseres System octaëdrischer Eckpunkte. Genau dieselben Symmetrieverhältnisse hat das von H. Sachse als »Normalconfiguration« des Hexamethylens construirte Diagramm. Das innere System octaëdrischer Eckpunkte (im Sinne der oben gegebenen Definition), welches durch die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome gebildet wird, erscheint jedoch bei dem Sachse'schen Modell im Vergleich zu dem meinigen um 60^0 um seine Axe (die Gerade, welche die Schwerpunkte der 3zähligen Gruppen verbindet) gedreht, sodass dasselbe symmetrisch zu dem äusseren System

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1953. Die auf Grund der optischen Activität angenommene Analogie zwischen den gesetzmässig gebildeten Aggregaten der Materie zweiter und erster Ordnung, zwischen Krystallen und chemischen Molekülen, erfordert bei streng logischer Consequenz, dass bei der Configuration chemischer Moleküle verschiedenartige Atome in die Flächen verschiedenartiger Figuren verlegt werden, da die Flächen die einzig constanten Begrenzungselemente des krystallonomischen Individuums darstellen. Lediglich der leichteren Verständlichkeit wegen sind a. a. O. verschiedenartige Atome in verschiedenartige Begrenzungselemente einer und derselben körperlichen Figur verlegt worden.

octaëdrischer Eckpunkte, welches von 6 Wasserstoffatomen eingenommen wird, zu liegen kommt.

Durch eine solche Drehung aber werden die Symmetrieverhältnisse des Gesammtcomplexes nicht geändert. Der Hauptunterschied zwischen beiden Diagrammen besteht aber darin, dass in dem von Sachse construirten, die Wasserstoffatome ihrer Lage nach nicht gleichwerthig sind, sondern in zwei wirklich verschiedenartige Systeme zerfallen, wonach geometrische Isomerie auch bei Monosubstitutionsderivaten des Hexamethylens in Widerspruch mit den bisher bekannten Thatsachen zu erwarten wäre. Während die von H. Sachse gegebene Erklärung der isomeren Modificationen der Hexahydroterephtalsäure etwas von der meinerseits [1]) gegebenen (wegen der Gleichwerthigkeit der Lage der Wasserstoffatome in meinem Hexamethylendiagramm) abweicht, finden die isomeren Formen der Hexahydromellitsäure [2]) durch beide Diagramme übereinstimmende Erklärung.

Auf das von H. Sachse unter Zugrundelegung ganz anderer Voraussetzungen construirte Diagramm des Benzols [3]) vermeide ich hier näher einzugehen und erwähne nur, dass dieses in Bezug auf seine Symmetrieverhältnisse einem der von mir als möglich bezeichneten Modelle des Benzols gleichkommt, welches indess aus Gründen, die a. a. O. zu ersehen sind, verworfen wurde.

Das bemerkenswertheste Ergebniss der von Sachse angestellten Betrachtungen, dass bei einem sogenannten ringförmigen Complex von 6 Kohlenstoffatomen die Atome nicht in einer Ebene liegen, wird man in meiner oben angeführten, bereits früher erschienenen Mittheilung mit aller Bestimmtheit ausgesprochen finden.

Frankfurt (Main), im Juni 1890.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1954.
[2]) Diese Berichte XXI, 1955, Anmerk. 2.
[3]) Vergl. K. Auwers: Die Entwicklung der Stereochemie, S. 51, Heidelberg 1890.

327. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber Oxime halogenirter Benzophenone.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Bei Versuchen über die Oxime halogenirter Benzophenone, welche Hr. stud. Schäfer auf unsere Veranlassung unternommen hat, ist beobachtet worden, dass das Product, welches aus Monobrombenzophenon und alkalischer Hydroxylaminlösung entsteht, kein einheitlicher Körper ist, sondern mehrere Verbindungen enthält, deren Reindarstellung bisher noch nicht beendet ist.

In eingehender Weise haben Dr. Demuth und der Eine von uns das Oxim des entsprechenden Chlorbenzophenons zu untersuchen begonnen. Das Einwirkungsproduct von salzsaurem Hydroxylamin auf dieses Keton ist von Beckmann und Wegerhoff[1]) als eine bei 148—149° schmelzende Verbindung beschrieben worden. Wir fanden beim Arbeiten in alkalischer Lösung, ausserdem noch ein isomeres Oxim, welches flüssig wird, dann bei 96—97° schmilzt und welches bei längerem Erwärmen im kochenden Wasserbade wieder erstarrt und ohne nennenswerthen Gewichtsverlust in eine, nach der Krystallisation aus Alkohol bei ca. 155° schmelzende Verbindung übergeht.

Demnach liefert das Monochlorbenzophenon wenigstens zwei bestimmt charakterisirte isomere Oxime. Auch ihre Derivate sind durchaus verschieden, wie folgende Zusammenstellung der Schmelzpunkte zeigt:

	I.	II.
Oxime . . .	155°	96° — 97°
Acetate . . .	147° — 148°	105° — 106°
Benzyläther .	74° — 75°	98° — 99°

Ob das nach Beckmann und Wegerhoff's Vorschrift bereitete Oxim (Schmelzp.: 148° —149°) mit unserem bei 115° schmelzenden Oxim identisch ist, bleibt noch zu untersuchen.

Ehe aus diesen Beobachtungen Schlüsse gezogen werden, ist zunächst zu prüfen, ob auch symmetrische Dihalogenbenzophenone, z. B. $C_6H_4Br—CO—C_6H_4Br$, ähnliche Erscheinungen bei der Oximirung zeigen oder nicht; so würde sich vielleicht entscheiden lassen, ob die Erscheinung durch den Eintritt von Halogen, oder aber durch die Unsymmetrie des Moleküls veranlasst wird. Ferner ist vor Allem die Zahl der aus derartigen Ketonen darstellbaren Isomeren mit Sicherheit zu ermitteln.

Schon heute aber ist zu constatiren, dass die Existenz derartiger Isomerien durch unsere Hypothese nicht vorausgesehen wurde, während

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 7.

die der unserigen nahe verwandte Theorie von Behrend [1]), sowie diejenige von Hantzsch und Werner Erklärungen zu bieten vermögen.

Wir hoffen, durch die Untersuchung der Oxime halogenirter Ketone diese Fragen zur Lösung bringen zu können. Eine Anzahl einfach und mehrfach halogenirter Benzophenone ist zu diesem Zweck im hiesigen Laboratorium bereits dargestellt worden und wird zur Zeit einem eingehenden Studium hinsichtlich der Oximbildung unterworfen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

328. Eduard Hoffmann: Ueber isomere Dioxime des Cuminils.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Anknüpfend an die Versuche von Stierlin [2]) und Hausmann [3]), welche zeigten, dass die Existenz isomerer Dioxime, die H. Goldschmidt [4]) und V. Meyer und K. Auwers [5]) beim Benzil beobachteten, auch für dessen Analoga (Tolil, Anisil, Nitrobenzil) zutrifft, untersuchte ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer das Cuminil auf die Fähigkeit, isomere Dioxime zu bilden.

Die Darstellung des Cuminoïns geschah aus dem Cuminol nach derselben Methode und unter Einhaltung derselben Gewichtsverhältnisse, welche Bösler [6]) vorschreibt, nur mit dem Unterschiede, dass ich kleinere Quantitäten verarbeitete und auf diese Weise reichere Ausbeute erzielte. Ich ging von je 3 g reinem Cuminol aus und liess dies mit 3 g Wasser, 6 g Alkohol und 0.6 g Cyankalium während 2 Stunden am Rückflusskühler schwach kochen. In der Kälte bildete die dunkelgelb gewordene Flüssigkeit einen Krystallbrei. Die Mutterlauge abermals mit 0.6 g Cyankalium versetzt und gekocht, gab noch reichlich Krystalle. Diese, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, lieferten schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 101°. Die Ausbeute betrug bis zu 52 pCt.

---

[1]) Vergl. Behrend, diese Berichte XXIII, 454; V. Meyer, diese Berichte XXIII, 610.

[2]) Diese Berichte XXII, 376.

[3]) Diese Berichte XXIII, 531.

[4]) Diese Berichte XVI, 2177.

[5]) Diese Berichte XXI, 784.

[6]) Diese Berichte XIV, 323.

Die Oxydation des Cuminoïns geschah in der Wärme mittelst Chromsäure. Auf 4 Theile Cuminoïn nahm ich 1 Theil Chromsäure. Beide wurden in concentrirter Lösung in Eisessig angewandt; die sich sofort grün färbende Mischung wurde zum Kochen erhitzt und das sich bildende Cuminil mit Wasser gefällt. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol bildete das Cuminil schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 84°.

α-Cuminildioxim.

Cuminil wurde in heissem Methylalkohol gelöst, auf 1 Mol. Cuminil 2 Mol. salzsaures Hydroxylamin, sowie 2—3 Tropfen Salzsäure zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Schon nach 3 bis 4 Stunden begann reichliche Ausscheidung von Krystallen, welche auf erneuten Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin rasch zunahm. Nach 6 bis 8 Stunden wurde abfiltrirt und der Krystallniederschlag rasch mit heissem Methylalkohol nachgewaschen. Das Cuminildioxim bildete weisse, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 249°, die analog dem α-Benzildioxim fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, sowie leicht und farblos löslich in Natronlauge sind.

I. 0.1607 g Substanz gaben 0.4358 g Kohlensäure und 0.1101 g Wasser.

II. 0.1524 g Substanz gaben 11.6 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	
C	74.07	73.93	—	pCt.
H	7.41	7.61	—	»
N	8.64	—	8.82	»

Diacetylderivat des α-Cuminildioxims.

Ein Theil α-Cuminildioxim wurde mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid in der Kälte übergossen. Das Gemisch bildete schon nach wenigen Stunden weisse, durchsichtige Krystalle, die von der noch anhaftenden Essigsäure abfiltrirt wurden. Das Diacetyl-α-cuminildioxim zeigte Schwerlöslichkeit in Alkohol und Eisessig und besass einen Schmelzpunkt von 127°.

0.1716 g Substanz gaben 10.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_4$		Gefunden
N	6.86	6.99 pCt.

β-Cuminildioxim.

Als β-Cuminildioxim bezeichne ich einen zweiten Körper, welcher sich durch seine Leichtlöslichkeit, entsprechend dem β-Benzildioxim,

von der α-Verbindung unterscheidet. Die Darstellung geschah aus dem α-Cuminildioxim, von dem ich einen Theil mit 2 Theilen absolutem Alkohol auf 140° (bei höherer Temperatur trat Verharzung ein) im zugeschmolzenen Rohre 10 bis 12 Stunden lang erhitzte. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Alkohols resultirte eine klebrige Masse, die nach mehrfachem Umkrystallisiren nadelförmige Krystalle gab. Diese waren leicht löslich in Alkohol, sowie farblos löslich in Natronlauge. Ihr Schmelzpunkt lag bei 227°.

I. 0.1812 g Substanz gaben 0.4931 g Kohlensäure und 0.125 g Wasser.

II. 0.1690 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 742 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	
C	74.07	74.29	—	pCt.
H	7.41	7.67	—	»
N	8.64	—	8.73	»

Die Diacetylverbindung des β-Cuminildioxims wurde in verschiedenen Versuchen stets als eine syrupartige Masse erhalten und deshalb nicht eingehender untersucht.

Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dass das Cuminil sich in Bezug auf die Bildung von Dioximen den bisher untersuchten Benzilen anschliesst.

Auf das Studium der Monoxime habe ich wegen der Kostbarkeit des Materials verzichtet.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

329. M. Buddeberg: Beiträge zur Kenntniss der Substituirbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Desoxybenzoïn und Benzylcyanid. Eine neue Synthese substituirter Chinoline.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Bei den von V. Meyer und seinen Schülern über die Reactionsfähigkeit der Methylenwasserstoffatome im Desoxybenzoïn und Benzylcyanid angestellten Untersuchungen sind in diese Verbindungen bisher nur gesättigte Radicale eingeführt worden. Alle diese Versuche haben gezeigt, dass das eine der beiden Methylenwasserstoffatome in gleichem Sinne befähigt ist, sich durch Metalle vertreten zu lassen, wie es schon seit längerer Zeit von den Methylenwasserstoffatomen im Malonsäureäther und Acetessigester bekannt war. Dagegen haben sich alle

Bemühungen, das zweite Methylenwasserstoffatom des Desoxybenzoïns zu ersetzen, als vergeblich erwiesen.

Es fragte sich nun, ob nicht die Einführung eines ungesättigten Radicals von irgend welchem Einfluss auf das Verhalten des zweiten Methylenwasserstoffatoms sein konnte.

Zur näheren Beantwortung dieser Frage studirte ich das

Verhalten des Desoxybenzoïns gegen Natriumalkoholat und Allyljodid.

Zu 1 Atom Natrium gelöst in 10 Theilen absolutem Alkohol wurde 1 Molekül Desoxybenzoïn hinzugegeben und das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die röthlich braune Flüssigkeit mit etwas mehr als der zur Ersetzung eines Wasserstoffatoms erforderlichen Menge Allyljodid versetzt. Es tritt augenblicklich unter Abscheidung von Kochsalz eine lebhafte Reaction ein, die nach einige Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet ist. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkohols wurde das übrig bleibende Product in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Oel in Aether aufgenommen. Das nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers hinterbleibende gelblichbraun gefärbte Oel ging bei der fractionirten Destillation der Hauptmenge nach von 335—337° C. über.

Dasselbe besitzt einen etwas weniger intensiven Geruch als das Allyljodid und ist in Alkohol leicht löslich.

0.1599 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5053 g Kohlensäure und 0.0942 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5 . CO . \underset{C_3H_5}{CH} . C_6H_5$	Gefunden
C	86.44	86.18 pCt.
H	6.78	6.57 »

Das Oel erwies sich demnach als

Allyldesoxybenzoïn, $C_6H_5 . CO . \underset{C_3H_5}{CH} . C_6H_5$

Zur näheren Charakterisirung desselben versuchte ich ein Oxim und Hydrazon darzustellen. Ich erhielt jedoch in beiden Fällen statt der zu erwartenden festen Körper Oele, deren durch Analyse festgestellter Stickstoffgehalt um ein Beträchtliches von dem berechneten abwich. Es lagen jedenfalls in diesen unreine Producte vor, denen noch unangegriffenes Allyldesoxybenzoïn beigemengt war.

Die vom Oximöl gemachten Stickstoffbestimmungen lieferten z. B. folgende Zahlen:

I. 0.1987 g Substanz gaben bei 16° C. und 742 mm Druck 6.1 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.2534 g Substanz gaben bei 15° C. und 754 mm Druck 8 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_5 . \overset{\overset{N}{\|}OH}{C} . CH . C_6H_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	5.58	3.49	3.67 pCt.

Ein weiterer Versuch, das Oxim und Hydrazon in reiner Form zu erhalten, wurde wegen der damit verbundenen Schwierigkeit aufgegeben.

Versuch, das zweite Methylenwasserstoffatom im Allyldesoxybenzoïn durch einen Alkylrest zu ersetzen.

Zu 0.3 g Natrium gelöst in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols wurden 3 g Allyldesoxybenzoïn hinzugesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildete sich wieder eine homogene röthlichbraun gefärbte Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde die berechnete Menge Benzylchlorid (1.6 g) hinzugesetzt — ohne dass hierbei eine Einwirkung zu beobachten war — und dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch wurde alsdann in Wasser gegossen, das sich abscheidende Oel in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des letzteren der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmengen gingen von 180—200° und von 332—340° C. über — ein Beweis — dass sich statt des Benzylallyldesoxybenzoïns nur Benzyläther gebildet hatte und das Allyldesoxybenzoïn unangegriffen geblieben war.

Es lässt sich somit aus diesem negativen Resultat entnehmen, dass auch die Ersetzung des einen Methylenwasserstoffatoms durch ein ungesättigtes Radikal keinen wesentlich anderen Einfluss auf das zweite Methylenwasserstoffatom ausübt.

Einwirkung von Allyljodid auf Benzylcyanid.

20 g Benzylcyanid (1 Molekül), 7 g festes Aetznatron (1 Molekül), das vorher geschmolzen und in einem Mörser fein verrieben war und 29 g Allyljodid (1 Molekül) wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 2—3 Stunden lang im Oelbade auf eine Temperatur von 150—160° C. erhitzt. Um nach dem Erkalten aus dem Reactionsproduct unangegriffenes Benzylcyanid zu entfernen, wurde dasselbe mit Benzaldehyd und Natriumäthylat condensirt, wodurch das Benzylcyanid in Phenylzimmtsäurenitril, $C_6H_5 . C\overset{CN}{\underset{CH . C_6H_5}{\diagdown\!\!\diagup}}$, übergeführt wird, das seines hohen Siedepunktes wegen leicht von dem alkylirten Benzylcyanid durch fractionirte Destillation entfernt werden

kann. Auf diese Weise erhielt ich ein farbloses Oel, welches zwischen 260° und 270° C. siedete und dessen Analyse folgende auf die Formel eines **Allylbenzylcyanids** stimmende Zahlen lieferte:

0.1609 g Substanz gaben bei 16° C. und 765 mm Druck 11.8 ccm feuchten Stickstoff.

0.1980 g Substanz gaben 0.6081 g Kohlensäure und 0.1312 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5.CH.CN$ C_3H_5	Gefunden
N	8.92	8.61 pCt.
C	84.07	83.76 »
H	7.01	7.36 »

Die Ausbeute an gebildetem Allylbenzylcyanid erwies sich sowohl bei Anwendung von festem Aetznatron als auch von Natriumalkoholat als eine sehr schlechte, sodass von einer Ueberführung desselben in die Allylphenylessigsäure Abstand genommen wurde. Die auch in diesem Falle wieder zu Tage getretene verhältnissmässig schwere Angreifbarkeit des Benzylcyanids steht in vollem Einklange mit der schon früher von V. Meyer [1]) gemachten Beobachtung, dass die gemeinschaftliche Wirkung einer Phenyl- und einer Cyangruppe derjenigen zweier Phenyl- und einer Carboxylgruppe, wie sie im Desoxybenzoïn vorhanden sind, nicht ganz äquivalent ist.

Versuch, das zweite Methylenwasserstoffatom im Allylbenzylcyanid durch einen Alkylrest zu ersetzen.

0.44 g Natrium gelöst in der 10 fachen Menge absoluten Alkohols und 3 g Allylbenzylcyanid wurden kurze Zeit erwärmt und dann einige Stunden lang mit 2.5 g Benzylchlorid erhitzt. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt eine beträchtliche Kochsalzabscheidung. Als das Reactionsproduct nach der üblichen Behandlung mit Wasser und Aufnahme in Aether etc. der fractionirten Destillation unterworfen wurde, ging der grösste Theil desselben schon vor 300° C. über und nur ein geringer Rest konnte von 320—330° C. aufgefangen werden.

Die Analyse dieser Fraction gab folgende nicht genau auf die Formel eines benzylirten Allylbenzylcyanids stimmende Zahlen:

0.1928 g Substanz gaben bei 250° C. und 749 mm Druck 11.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_5.\overset{CH_2.C_6H_5}{\underset{C_3H_5}{C}}.CN$	Gefunden
N	5.67	6.38 pCt.

[1]) Diese Berichte XX, 534.

Diese Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Stickstoffgehalt findet ihre Erklärung darin, dass dem analysirten Product wahrscheinlich noch geringe Mengen unangegriffenen Allylbenzylcyanids beigemengt waren. Ein ganz reines Product darzustellen, war wegen der äusserst geringen Ausbeute zu schwierig und zeitraubend.

Es dürfte indess wohl kaum ein Zweifel über stattgehabte Benzylirung vorhanden sein, da das Benzylcyanid in Bezug auf die Ersetzbarkeit des zweiten Methylenwasserstoffatoms ein vom Desoxybenzoïn etwas verschiedenes Verhalten zeigt. Es ist nämlich von A. Rossolymo[1]) experimentell nachgewiesen, dass die Substituirbarkeit des zweiten Methylenwasserstoffatoms im Benzylcyanid im Allgemeinen von der Moleculargrösse des ersteingetretenen Substituenten abhängt. Methyl- bis einschliesslich Amylbenzylcyanid können ihr zweites Wasserstoffatom gegen Benzyl austauschen, während diejenigen Benzylcyanide, in welche höhere Alkylreste eingeführt sind, diese Fähigkeit nicht besitzen. Nur wenn ein solches höheres Radical negativen Charakter besitzt, wie z. B. das Phenyl oder Tolyl, bleibt die Reactionsfähigkeit des zweiten Wasserstoffatoms erhalten. Da nun das Allyl nahezu das gleiche Moleculargewicht besitzt wie das Propyl, so ist nicht einzusehen, weshalb sich das Allylbenzylcyanid nicht benzyliren lassen sollte.

Weitere Versuche, das zweite Methylenwasserstoffatom im Desoxybenzoïn ersetzbar zu machen, sind von mir durch Einführung eines möglichst sauren Radicals angestellt. Hierfür geeignet erschien die

Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Desoxybenzoïn.

o-Nitrobenzylchlorid reagirt mit Natriumdesoxybenzoïn äusserst heftig. Bringt man ersteres in festem, pulverförmigem Zustande mit der alkoholischen Natriumdesoxybenzoïnlösung zusammen, so findet eine so starke Wärmeentwicklung statt, dass das ganze Reactionsproduct in ein Harz übergeht, aus dem sich das nitrobenzylirte Desoxybenzoïn nicht isoliren lässt. Es empfiehlt sich daher, das *o*-Nitrobenzylchlorid stets in alkoholischer Lösung einwirken zu lassen. Bei meinen ersten Versuchen verfuhr ich in der gleichen Weise, wie bei der Darstellung des Allyldesoxybenzoïns; es zeigt sich aber, dass beim Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser das sich ausscheidende Oel schon nach kurzer Zeit manchmal in einen festen, manchmal aber nur in einen zähflüssigen Zustand überging, sodass auf diese Weise ein sicheres glattes Darstellungsverfahren nicht zu erzielen war.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1233.

Ich habe später folgende Methode als die einfachste und ergiebigste gefunden:

5 g Desoxybenzoïn werden mit 0.6 g Natrium und der zehnfachen Menge absoluten Alkohols kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine homogene röthlich braune Flüssigkeit entstanden ist. Man lässt alsdann erkalten und verdünnt ungefähr mit einem gleichen Volum Alkohol. Diese verdünnte Natriumdesoxybenzoïnlösung giesst man nach und nach unter Umschütteln in die alkoholische Lösung des Nitrobenzylchlorids, indem man eventuell bei auftretender Erwärmung mit Wasser abkühlt. Ausser Kochsalz scheidet sich nach einiger Zeit ein reicher Krystallbrei ab; derselbe wird auf ein Filter gebracht, scharf abgezogen, mit Alkohol und zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so nadelförmige Krystalle, welche den Schmelzpunkt 100—102°C. zeigen. Dieselben zersetzen sich bei der Destillation theilweise unter Bräunung und Hinterlassung einer schwarzen kohligen Masse. Sie sind in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. leicht löslich.

Die durch Analyse gefundenen Zahlen stimmten auf die Formel eines *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoins.

0.1765 g Substanz gaben bei 18° C. und 764 mm Druck 6.9 ccm feuchten Stickstoff.

0.1828 g Substanz gaben 0.5082 g Kohlensäure und 0.0895 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CH_2.C_6H_4.NO_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.C_6H_5$	Gefunden
N	4.23	4.53 pCt.
C	76.13	75.83 »
H	5.14	5.44 »

Ebenso leicht wie die Orthoverbindung erhält man auch das *p*-nitrobenzylirte Desoxybenzoïn.

Dasselbe lässt sich zum Unterschied von der Orthoverbindung ebenso gut nach der bei der Darstellung dieser, als der beim Allyldesoxybenzoïn gegebenen Methode darstellen. Bequemer ist jedoch immerhin die erstere.

Das *p*-nitrobenzylirte Desoxybenzoïn krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 110—112° C. Es ist nicht unzersetzt destillirbar und etwas schwerer in Alkohol löslich als die Orthoverbindung.

0.1600 g Substanz gaben bei 22° C. und 750 mm Druck 6.3 ccm feuchten Stickstoff.

1.1932 g Substanz gaben 0.5362 g Kohlensäure und 0.0859 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5 . CO . \underset{\displaystyle CH_2 . C_6H_4 . NO_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . C_6H_5$	Gefunden
N	4.23	4.40 pCt.
C	76.13	75.68 »
H	5.14	4.94 »

Versuch, das zweite Methylenwasserstoffatom im *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïn zu ersetzen.

Auf das *o*-nitrobenzylirte Desoxybenzoïn liess ich in der üblichen Weise Benzylchlorid einwirken. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen; es schied sich hierbei ein fester Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Bestimmung des Schmelzpunktes sich als identisch mit dem unangegriffenen *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïn erwies.

Es war also auch in diesem Falle trotz der Einführung der stark sauren Nitrobenzylgruppe das zweite Methylenwasserstoffatom nicht reactionsfähiger geworden.

Verhalten des Benzylcyanides gegen *o*-Nitrobenzylchlorid.

Zu 1.9 g Natrium, gelöst in der 10fachen Menge absoluten Alkohols, wurden 10 g Benzylcyanid hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die in Alkohol gelöste berechnete Menge von *o*-Nitrobenzylchlorid hinzugegeben. Die ersten Tropfen desselben bringen eine dunkelblaue Färbung hervor, die alsbald in eine dunkelbraune übergeht; zugleich beobachtet man eine ziemliche Temperaturzunahme. Bei längerem Stehenlassen schied sich aus der Lösung ein Niederschlag aus, in welchem ausser Kochsalz auch noch feine Nädelchen zu bemerken waren. Zunächst wurde derselbe scharf abgesogen, alsdann zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser gewaschen und zu wiederholten Malen unter Zusatz von Thierkohle aus viel Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhaltenen nadelförmigen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 196° C.

Ich vermuthete in ihnen das gebildete *o*-nitrobenzylirte Benzylcyanid.

0.1616 g Substanz gaben bei 16° C. und 744 mm Druck 14.8 ccm feuchten Stickstoff.

0.1826 g Substanz gaben 0.4153 g Kohlensäure und 0.0657 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5 . \underset{\displaystyle CH_2 . C_6H_4 . NO_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CN$	Gefunden
N	11.11	10.45 pCt.
C	71.43	62.02 »
H	4.76	3.99 »

Wie ersichtlich, stimmte keine der durch die Analyse gefundenen Zahlen mit den für ein *o*-nitrobenzylirtes Benzylcyanid berechneten überein, vielmehr liessen dieselben auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O_2$ schliessen.

	Ber für $C_{14}H_{10}N_2O_4$	Gefunden
N	10.37	10.45 pCt.
C	62.22	62.02 »
H	3.70	3.99 »

Diese Formel besitzt das von Elbs[1]) durch Erhitzen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit wässriger Kalilauge auf 200° dargestellte

o-Dinitrostilben.

Die Bildung desselben geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{matrix}NO_2.C_6H_4.CH_2Cl\\NO_2.C_6H_4.CH_2Cl\end{matrix} + \begin{matrix}K_2OH\\K_2OH\end{matrix} = 2K_2Cl + 2H_2O + \begin{matrix}NO_2.C_6H_4.\dot{C}H\\NO_2.C_6H_4.\dot{C}H\end{matrix}$$

C. A. Bischoff[2]) hat diesen Körper durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von *o*-Nitrobenzylchlorid mit einer Lösung von Aetzkali in Alkohol erhalten und denselben einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Er erhielt zwei isomere Dinitrostilbene, von denen das eine bei 196° C., das andere bei 126° C. schmolz und nannte das erstere Trans- das letztere Cisdinitrostilben.

Der von mir als Nebenproduct erhaltene Körper stellte sich somit als das *o*-Transdinitrostilben heraus.

Die unerwartete Bildung desselben erklärt sich leicht aus der Einwirkung des nicht mit dem Benzylcyanid in Reaction getretenen Natriumalkoholats auf das *o*-Nitrobenzylchlorid, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\begin{matrix}NO_2.C_6H_4.CH_2Cl\\NO_2.C_6H_4.CH_2Cl\end{matrix} + \begin{matrix}NaOC_2H_5\\NaOC_2H_5\end{matrix} = 2NaCl + 2C_2H_5OH + \begin{matrix}NO_2.C_6H_4.\dot{C}H\\NO_2.C_6H_4.\dot{C}H\end{matrix}$$

Die Menge des gebildeten Nebenproductes war eine ziemlich beträchtliche und überraschte mich die Bildung desselben um so mehr, als bei Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Desoxybenzoïn das Auftreten des *o*-Dinitrostilbens nie beobachtet wurde.

Falls sich nun überhaupt *o*-nitrobenzylirtes Benzylcyanid gebildet haben sollte, so musste dieses noch in der von den Krystallen und dem Kochsalz abgesaugten Mutterlauge vorhanden sein. Letztere wurde in Wasser gegossen und das sich abscheidende Oel in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein

---

[1]) Journ. für pract. Chemie XXXIV, 340.

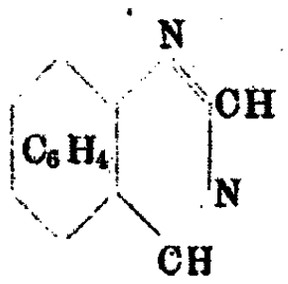
[2]) Diese Berichte XXI, 2071.

dunkelbraunes Oel, aus welchem sich bei längerem Stehen noch feine Nädelchen von *o*-Dinitrostilben abschieden. Das Oel selbst ging auch nach Monaten nicht in einen festen Zustand über. Ein Versuch durch Destillation unter vermindertem Druck das *o*-nitrobenzylirte Benzylcyanid aus demselben zu erhalten, scheiterte an der Zersetzung.

Es wurden demnach weitere Versuche, ein reines Product zu erhalten, aufgegeben.

Ueberführung des *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïns in α-β-Diphenylchinolin.

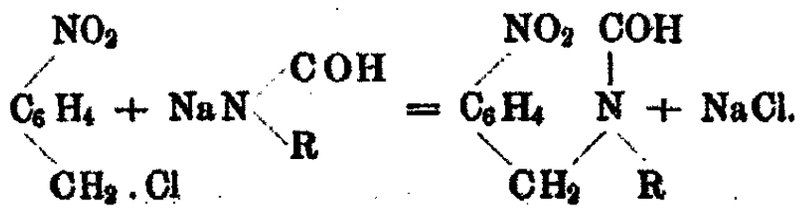
In dem Hefte 13 des 22. Jahrganges dieser Berichte findet sich eine Arbeit von C. Paal und M. Busch, in der über eine neue Synthese von Chinazolinderivaten berichtet wird. Genannte Forscher studirten die Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbindungen des Form- und Acetanilids in der Absicht, auf diesem Wege zu Abkömmlingen des Chinazolins



zu gelangen.

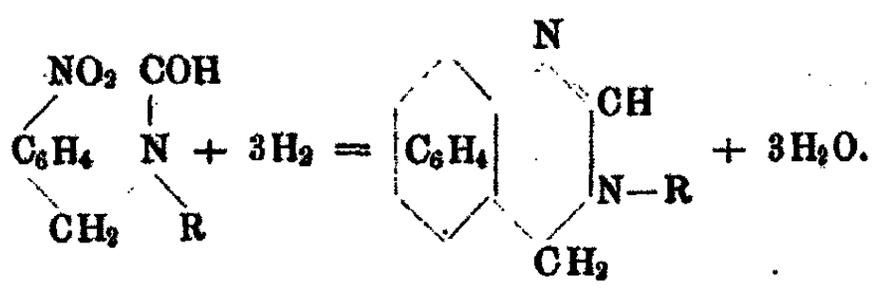
Sie fanden, dass *o*-Nitrobenzylchlorid nur mit den Natriumverbindungen formylirter aromatischer Basen glatt reagirt, nicht aber mit denen des Acetanilides, Acettoluides u. s. w.

Der Process verläuft nach folgender Gleichung.



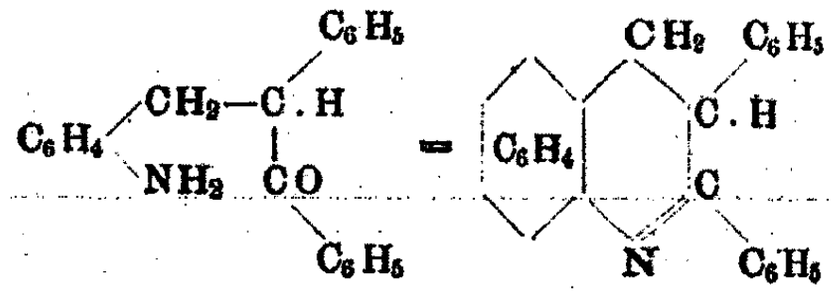
(R = aromatischer Rest: Phenyl, Tolyl etc.)

Durch Reduction der so entstandenen *o*-Nitrobenzylaminderivate bildeten sich unter Wasserabspaltung und Ringschliessung die entsprechenden monosubstituirten Chinazolinderivate:



Auf Veranlassung des Herrn Geheimrath V. Meyer versuchte ich nun, ob durch Reduction des o-nitrobenzylirten Desoxybenzoïns, in welchem ja auch zwei Atomcomplexe in der Orthostellung zu einander gebunden sind, in analoger Weise eine Ringschliessung zu erhalten war. Der Verlauf des hierbei stattfindenden Processes liess sich in folgender Weise annehmen:

Zunächst konnten die beiden Sauerstoffatome der Nitrogruppe durch zwei Wasserstoffatome ersetzt werden; alsdann konnte weiter durch Austritt der beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eine Ringschliessung im Sinne folgender Gleichung stattfinden:



Auf diese Weise musste man zu dem Dihydro-α-β-diphenylchinolin gelangen.

Reduction des *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïns.

Bei den Versuchen, das *o*-nitrobenzylirte Desoxybenzoïn zu reduciren, erwies sich die Reductionsmethode mit Eisenpulver und Eisessig als die beste. Andere Methoden, wie solche mit Zinnchlorür und Salzsäure, Zink- und Salzsäure in alkoholischer Lösung, Eisessig und Zinkstaub zeigten sich mehr oder weniger als nicht brauchbar.

5 g *o*-nitrobenzylirtes Desoxybenzoïn wurden in einem mit Steigerohr versehenen Kolben in überschüssigem Eisessig gelöst, in die heisse Lösung etwas mehr als die theoretische Menge Eisenpulver (3 g) in kleinen Portionen eingetragen und das Ganze über freier Flamme solange erhitzt, bis alles Eisen gelöst war. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, der sich abscheidende Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Eine Probe desselben zeigte sich in verdünnter Salzsäure löslich, ein Beweis, dass die Reduction stattgefunden haben musste. Zur Reinigung der gebildeten Base wurde der Niederschlag in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser mit Quecksilberchlorid das Quecksilberdoppelsalz gefällt.

Durch Zersetzen des letzteren mit Schwefelwasserstoff und Fällen der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten salzsauren Lösung mit Natronlauge schied sich ein feinkörniger, weisser Niederschlag ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grosse, prachtvolle, wasserhelle Krystalle von starkem Lichtbrechungsvermögen erhalten.

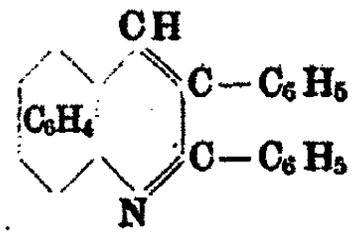
Der Körper schmilzt bei 95—96° C. und destillirt unzersetzt bei ca. 420° C. Nach dem Erkalten erstarrt das übergegangene Destillat zu einer glasigen Masse. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. löslich.

0.1764 g Substanz gaben bei 19° C. und 737 mm Druck 8.4 ccm feuchten Stickstoff.

0.1835 g Substanz gaben 0.5998 g Kohlensäure und 0.0863 g Wasser.
0.1832 g Substanz gaben 0.6040 g Kohlensäure und 0.0885 g Wasser.

	Ber. für $C_{21}H_{17}N$	Gefunden	
N	4.95	5.35	— pCt.
C	89.05	89.16	89.90 »
H	6.00	5.23	5.37 »

Da, wie aus den gefundenen Zahlen ersichtlich, beide Male über 0.6 pCt. Wasserstoff zu wenig gefunden wurde, so erscheint für den Körper die Formel des Dihydrodiphenylchinolins unbedingt ausgeschlossen. Dagegen stimmen die für Wasserstoff gefundenen Werthe sehr gut für Diphenylchinolin:



	Ber. für $C_{21}H_{15}N$	Gefunden	
H	5.34	5.23	5.37 pCt.

Als solches möchte ich den Körper vorläufig ansprechen. Die Bildung desselben lässt sich dadurch erklären, dass noch 2 weitere Wasserstoffatome durch den Sauerstoff der Nitrogruppe oxydirt und als Wasser entfernt worden sind. Diese Erscheinung ist übrigens bereits früher bei mehreren Chinolinsynthesen beobachtet worden, so z. B. bei der Döbner-Miller'schen [1]) und bei der Beyer'schen [2]).

Um die Moleculargrösse der Base festzustellen, wurde eine Dampfdichtebestimmung in einer Wasserstoffatmosphäre mit Eimerchen aus Wood'schem Metall beim Siedepunkt des Schwefels ausgeführt.

Angewandte Substanz = 0.1018 g Volum = 9.1 ccm bei 23° C. und 769 mm Druck.

Berechnete Dichte	Gefunden bei 448° C.
9.799	9.852

[1]) Diese Berichte XVI, 2464.
[2]) Diese Berichte XX, 1767.

Zur weiteren Charakterisirung der Base stellte ich verschiedene Salze dar. Das salzsaure Salz krystallisirt aus salzsaurer Lösung in schönen, dünnen Blättchen, welche mit reinem Wasser sich schon in der Kälte zersetzen. Es gehört demnach einer schwachen Base an.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Quecksilberchlorid. Es löst sich nur in einem sehr grossen Quantum mit etwas Salzsäure angesäuerten, siedend heissen Wassers und krystallisirt aus demselben in langen, feinen Nädelchen, die sich an der Luft etwas gelblich färben.

Die Base liefert ferner ein schwer lösliches Chromat und ein

Platindoppelsalz.

Man erhält dasselbe in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid als orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol äusserst schwierig, dagegen leichter in salzsäurehaltigem Alkohol löslich ist.

0.4143 g des Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0.0836 g Platin.

Ber. für $(C_{21}H_{16}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 20.00	20.08 pCt.

Es war nun interessant, auch das Verhalten der entsprechenden Paraverbindung des nitrobenzylirten Desoxybenzoïns bei der Reduction zu untersuchen. Da im Allgemeinen nur die Orthoverbindungen die Eigenschaft zeigen, eine Ringschliessung einzugehen, so liess sich erwarten, dass man in diesem Falle nur ein einfaches Amidoderivat erhalten würde.

Reduction des *p*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïns.

Zunächst wurde der Versuch gemacht, dasselbe genau in derselben Weise, wie die Orthoverbindung zu reduciren. Als jedoch das Reactionsproduct in Wasser gegossen wurde, schied sich ein Niederschlag ab, der sich als in Säuren unlöslich und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Bestimmung des Schmelzpunktes als unangegriffenes *p*-nitrobenzylirtes Desoxybenzoïn erwies. Ein besseres Resultat lieferte folgende Methode:

5 g *p*-nitrobenzylirtes Desoxybenzoïn wurden in Alkohol gelöst, die heisse Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Zinnchlorür (10 g) und überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt und circa 1 Stunde lang auf dem Sandbade erhitzt. Hierauf wurde die heisse Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und in der Wärme das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus der vom niedergeschlagenen Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich nach kurzer Zeit feine, weisse Nädelchen aus. Eine kleine Probe derselben gab am Kupferoxydstäbchen die Reaction auf Chlor. Es lag somit in den Krystallen das

salzsaure Salz vor. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages wurde derselbe zur Isolirung der freien Base mit Natriumcarbonatlösung gekocht. Die Base scheidet sich hierbei als körniges Pulver ab, das aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141° C. krystallisirt und unzersetzt destillirbar ist. In gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

0.1860 g Substanz gaben bei 19° C. und 757 mm Druck 8 ccm feuchten Stickstoff.

0.1910 g Substanz gaben 0.5844 g Kohlensäure und 0.1052 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5.CO.CH.C_6H_5$ $CH_2.C_6H_4.NH_2$	Gefunden
N	4.65	4.93 pCt.
C	83.72	83.46 »
N	6.31	6.13 »

Die Ergebnisse der Analyse zeigten also, dass, wie angenommen, kein Wasseraustritt stattgefunden hatte und in dem erhaltenen Körper nur das *p*-amidobenzylirte Desoxybenzoïn vorlag.

Salzsaures Salz.

Dasselbe wurde, wie oben erwähnt, durch Zerlegen des bei der Reduction entstehenden Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen, in absolutem Alkohol ist es sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser erleidet es Zersetzung unter Abscheidung der freien Base.

0.4315 g Substanz lieferten 0.1604 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{21}H_{19}N.HCl$	Gefunden
HCl	9.73	9.46 pCt.

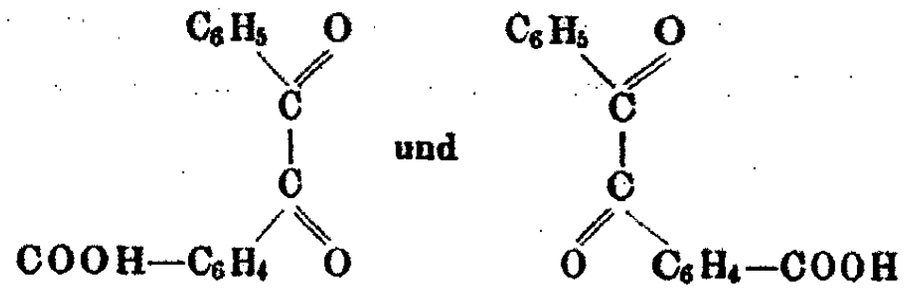
Heidelberg. Universitätslaboratorium.

330. Karl Auwers und Victor Meyer: Zur Stereochemie der Aethanderivate.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Die Theorie der beschränkten Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome, welche wir vor einiger Zeit aufgestellt haben, hat in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten — durch die Versuche von Graebe [1]), von Bethmann [2]) und v. Baeyer [3]) — interessante Bestätigung erhalten, welche um so wichtiger erscheint, als die Versuche an stickstofffreien Substanzen gemacht wurden. Die von den genannten Forschern gezogenen Schlussfolgerungen behalten daher ihre Giltigkeit, gleichviel ob man für die Benziloxime, deren Untersuchung zuerst Anlass zur Aufstellung der Theorie gab, die von uns gegebenen Formeln oder diejenigen von Hantzsch und Werner oder von Behrend gebraucht. Da sich durch die neuen Beobachtungen über die Oxime die Frage bei diesen verwickelter gestaltet, so scheint es am Platze, auf diejenigen Punkte unserer Theorie hinzuweisen, welche den Kohlenstoff allein betreffen und daher von den Ansichten über die Natur der isomeren Oxime gänzlich unabhängig sind.

Bethmann schliesst aus seinen sehr eingehenden Untersuchungen über die Bernsteinsäure, Glutarsäure und ihre Homologen, dass in diesen Säuren die mit den Carboxylgruppen verbundenen Kohlenstoffatome nicht frei rotiren, wie es die Theorie von van 't Hoff und Wislicenus annimmt, sondern in ganz bestimmten Lagen verharren, welche für jede einzelne Säure zu ermitteln er sich bemühte. Graebe untersuchte zwei isomere *o*-Benzilmonocarbonsäuren, sowie die isomeren Ester einer Benzildicarbonsäure und wies für die ersteren nach, dass sie nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch verschieden sind; nach seinen Darlegungen werden die beiden isomeren Säuren am ungezwungensten durch die Formeln



ausgedrückt. v. Baeyer endlich gelangt auf Grund seiner neuesten Untersuchung über die Hydrophtalsäuren zu der Anschauung, dass

[1]) Diese Berichte XXIII, 1344.

[2]) Zeitschr. für physikal. Chemie 5, 385.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 258, 180 ff.; vergl. auch Willgerodt, Journ. für prakt. Chemie, N. F. 41, 298.

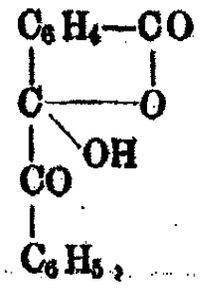
in den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, sowie in den beiden Hydrobenzoïnen, trotz einfacher Bindung der centralen Kohlenstoffatome, die Substituenten in bestimmten Lagen fixirt sind. Somit gelangen Bethmann, Graebe und v. Baeyer auf Grund ihrer Untersuchungen, die sowohl unter einander wie von den unserigen ganz verschiedenartig sind, zu derselben Anschauung, welche wir aussprachen: dass nämlich in gewissen Verbindungen die freie Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome aufgehoben sei.

Es sei gestattet, über die beiden erstgenannten Untersuchungen Einiges zu bemerken:

Was die Isomerie der Benzilmonocarbonsäuren anbetrifft, so ist die Structurgleichheit von Graebe sehr wahrscheinlich gemacht worden; dagegen erscheint es nicht unmöglich, dass Mancher dieselben auf Grund ihrer ausserordentlich leichten Umwandelbarkeit in einander für chemisch identisch, und nur physikalisch isomer hält. Unter den zahlreichen Versuchen, welche Graebe bei dieser schwierigen und subtilen Untersuchung ausgeführt hat, ist indess einer, welcher wie wir glauben, diesen Zweifel beseitigt: Graebe zeigte, dass jede der beiden Säuren in Alkali gelöst, also in Derivate (Salze) übergeführt werden und aus diesen unverändert wieder abgeschieden werden kann. Wären sie nur physikalisch isomer, wie z. B. die beiden Benzophenone, so müssten sie, wie diese, bei der Ueberführung in Derivate identische Producte liefern, und daher aus diesen auch als identische Säuren wieder abgeschieden werden. — Obwohl Graebe's Beweis unserer Ansicht nach völlig streng ist, so wird doch das Schlagende desselben dadurch beeinträchtigt, dass die Salze nur in Lösung untersucht, nicht aber fest, im isolirten Zustande dargestellt und untersucht wurden. Dies könnte, wie uns scheint, leicht geschehen, und ist in einem analogen Falle — bei Untersuchung der beiden isomeren Orthonitrophenylglyoxylhydrazonsäuren, von denen die eine so äusserst leicht in die andere übergeht — soeben ausgeführt worden. Um die chemische Verschiedenheit dieser beiden, jüngst von Fehrlin [1]) im hiesigen Laboratorium dargestellten Säuren, die der Eine von uns zur Zeit in Gemeinschaft mit Herrn Krause untersucht, nachzuweisen, lösten wir beide in Soda, fällten mit Bleizucker und isolirten die Bleisalze durch völliges Auswaschen. Beim Zersetzen mit Schwefelsäure wurde aus jedem der beiden Salze die ursprünglich angewandte Säure unverändert wiedergewonnen. Ein ähnlicher Versuch wird gewiss bei den Benzilcarbonsäuren möglich sein, und durch diesen könnte die

[1]) Diese Berichte XXIII, 1574.

chemische Verschiedenheit der beiden Säuren in völlig unangreifbarer Weise festgestellt werden. — Im Uebrigen scheint bezüglich der Isomerie der Benzilorthocarbonsäure noch eine Frage der Lösung bedürftig: so wahrscheinlich auch die von Graebe aufgestellten Formeln der beiden Säuren durch seine Versuche und Darlegungen geworden sind, so schliessen diese die Möglichkeit einer Structurverschiedenheit dennoch nicht völlig aus. Nur die eine Säure ist gelb, die andere farblos. Es könnten daher Zweifel auftauchen, ob die Letztere überhaupt noch sich vom Benzil ableite. Diesem Bedenken würde folgende Formel:



welche man etwa für die farblose Säure aufstellen könnte, Ausdruck geben. Die Existenz eines derartigen Oxylactons (dessen Formel dem Maleïnsäure-Schema von Anschütz nachgebildet ist) erscheint zwar von vornherein wenig wahrscheinlich; allein es ist doch nicht durch Versuche bestimmt ausgeschlossen, dass ein solches im vorliegenden Falle eine vorübergehende Beständigkeit besitzen könne. Die grosse Leichtigkeit der Ueberführung in die gelbe Modification könnte durch die Art der Umlagerung, welche jetzt gewöhnlich als Desmotropie bezeichnet wird, erklärt werden. Zur Prüfung dieser Frage wäre die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der beiden Benzilcarbonsäuren von grossem Interesse, welche vermuthlich für eine Carboxyl- und eine Oxylactonverbindung verschiedene Werthe ergeben würde. — Uebrigens scheint uns, dass ein derartiger Einwand nicht als schwerwiegend betrachtet werden könnte. Wir möchten vielmehr davor warnen, aus der Farblosigkeit eines Benzilderivates zu schliessen, dass es eine von der des Benzils abweichende Constitution besitze. So ist z. B. das (demnächst zu beschreibende) Hydroxy-Benzil weiss, löst sich aber in Alkalien mit gelber Farbe.

Legen wir die von Graebe wahrscheinlich gemachten Formeln zu Grunde, so werden wir durch seine und Bethmann's Untersuchungen zu der Frage angeregt, wieso denn für die (nicht asymmetrischen) Bernsteinsäuren und Glutarsäuren, trotz aufgehobener Drehbarkeit der centralen Kohlenstoffatome, nur je eine Modification, für die Benzilcarbonsäuren aber deren zwei möglich sind. Die Antwort auf diese Frage geben in ungezwungenster Weise die von uns mitgetheilten Anschauungen.

Während es nur ein Benzil giebt, haben wir die Benzilorthocarbonsäure in zwei Formen. Betrachtet man diese Thatsache im

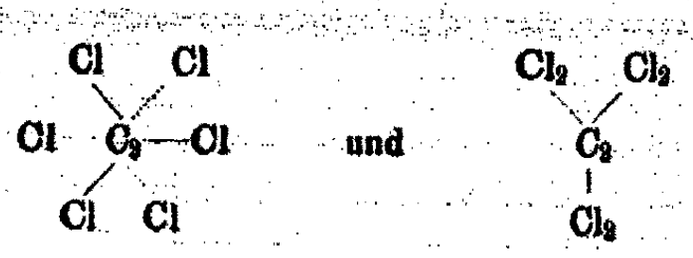
Lichte unserer früher gegebenen Entwicklung, so wird man zu dem gleichen Schlusse gelangen, welchen Graebe gezogen hat. Die Gruppen, welche im Benzil mit den centralen Kohlenstoffatomen verbunden sind: O und C_6H_5, sind in ihrer Negativität sehr verschieden. Wird aber in das Phenyl eine Carboxylgruppe eingeführt, so wird dasselbe stark sauer, und seine Negativität kann dadurch der des Sauerstoffs annähernd gleich werden. Die beiden oben formulirten Configurationen der Benzilcarbonsäure werden in Bezug auf Stabilität nicht so sehr verschieden sein, dass nicht auch die weniger stabile derselben daher eine gewisse, wenn auch beschränkte Beständigkeit besitzen könnte. Das ist aber in den Bernsteinsäuren und Glutarsäuren keineswegs der Fall; denn dort sind an dem centralen Kohlenstoffatom einerseits die stark sauren Carboxylgruppen, anderseits Wasserstoff oder Alkylgruppen vorhanden, welche mit dem Carboxyl in Bezug auf Negativität nicht verglichen werden können. So werden denn die (nicht asymmetrischen) Bernsteinsäuren und Glutarsäuren nur in einer Configuration verharren, in derjenigen nämlich, welche ihnen die orientirende Wirkung der sehr differenten Radicale Carboxyl einerseits, Wasserstoff oder Alkyl anderseits, anweist.

Man wird solche Betrachtungen nicht anstellen können, ohne sich die Frage vorzulegen, ob denn das, was Bethmann für die Dicarbonsäuren entwickelt, nicht etwa ganz allgemein gültig sei: ob also überhaupt eine freie Rotation einfach gebundener Kohlenstoffatome im allgemeinen anzunehmen sei. Wir sind der Meinung, dass diese, besonders von Wislicenus vertretene Annahme mit einer gewissen Einschränkung beibehalten werden sollte. Völlig freie Rotation wird vermuthlich nur bei Identität der Substituenten bestehen. In der Mehrzahl der Fälle wird der differente Charakter der Substituenten eine bestimmte Gleichgewichtslage vorschreiben, wie dies sowohl van't Hoff[1]) in der zweiten Auflage seiner Schrift, wie auch Bethmann annehmen. Nur in denjenigen Fällen aber, in welchen sich die Substituenten in ihrer Negativität sehr nahe stehen, werden mehrere Gleichgewichtslagen dauernd existenzfähig sein.

Die Gründe hierfür hat der Eine von uns schon in seinem Vortrage über die Entwickelung der Stereochemie[2]) angedeutet; hier möge nur darauf hingewiesen sein, dass, wenn eine solche Rotation überhaupt nicht bestände, es sicherlich mehr als einen Körper der Formel C_2Cl_6, C_2Br_6 u. s. w. geben müsste. Gerade die Existenz nur eines Chlorkohlenstoffs C_2Cl_6 drängt zu der Annahme freier Rotation in diesem und analogen Körpern, da doch, wenn nicht mehr, so doch

[1]) Dix années ... S. 52—53.
[2]) Diese Berichte XXIII, 592.

zum mindesten die beiden Formen, welche (loc. cit.) durch die Schemata:



und

ausgedrückt würden, bestehen sollten. Da, wo Identität der mit dem Kohlenstoffpaar verbundenen Atome besteht, wie im Chlorkohlenstoff, wird keine Orientirung, ebenso wenig aber auch eine Fixirung stattfinden, während bei denjenigen Verbindungen, welche nicht identische Radicale enthalten, wohl aber solche, die im Grade der Negativität einander nahe stehen, die Orientirung zu einer Fixirung in mehreren Lagen führen kann.

Von besonderem Interesse war für uns die Mittheilung Graebe's, dass auch die Tetrachlorbenzilcarbonsäure in zwei Modificationen besteht. Dies spricht, wie manche andere Beobachtungen, dafür, dass eine halogenirte Phenylgruppe in Bezug auf Negativität dem Phenyl selbst sehr nahe steht. So sind z. B. die Oxime der mehrfach gebromten Benzophenone in Alkalien schwieriger löslich als das Benzophenonoxim, ein Zeichen, dass hier die eingetretenen Bromatome keineswegs die Negativität des Phenyls erhöhen.

Es folgt aus den mitgetheilten Betrachtungen, dass die hier behandelte Art stereochemischer Isomerie wohl nur selten angetroffen werden wird, da nur wenige Radicale so zusammengesetzt sind, dass sie einander in der besprochenen Hinsicht annähernd, aber nicht vollständig, das Gleichgewicht halten [1]).

Hieraus aber ergiebt sich die beruhigende Voraussicht, dass eine erhebliche Complication des Systems der organischen Chemie durch die neuen Erscheinungen nicht eintreten wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) In diesem Punkte decken sich somit unsere Anschauungen nicht völlig mit den Annahmen, welche Baeyer über die Ursachen der von ihm besprochenen Isomerien macht.

331. A. Wohl: Zur Kenntniss der Kohlenhydrate. I.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juni vom Verfasser.)

Die Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Kohlenhydrate ist von chemischen wie technischen Gesichtspunkten aus vielfach Gegenstand der Forschung gewesen und eine umfangreiche Literatur liegt hierüber vor. Seitdem Kirchhoff 1811 die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beobachtet und Biot bei seinen Versuchen über die Polarisationserscheinungen die Inversion des Rohrzuckers entdeckt, ist durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt, dass alle Di- und Polysaccharide durch die Einwirkung verdünnter Säuren langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen, in die einfachen Glykosen (Monosen) übergeführt werden und dass aus diesen Glykosen beim längeren Erhitzen mit stärkeren Säuren Huminsubstanzen und daneben Spaltungsproducte saurer Natur entstehen, unter denen Tollens Lävulinsäure nachgewiesen hat. Den Verlauf dieser, als Zerstörung bezeichneten Umwandlung haben Conrad und Gutzeit[1]) näher studirt; Meissl[2]) und Salomon[3]) haben dieselbe beim Kochen von Glucose mit verdünnten Säuren, Soxhlet[4]) und Gubbe[5]) beim Invertzucker beobachtet, und Letztere geben auch an, dass die Zerstörung einzutreten beginne, schon bevor die Färbung der Lösung dies anzeigt. Grimaux[6]) und Lefevre haben dann vor einigen Jahren gefunden, dass wenn man reine Glykose mit dem achtfachen Gewicht etwa 5procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade in vacuo eindampft, ein Theil der Dextrose in eine durch Alkohol fällbare Substanz verwandelt worden ist, die die Eigenschaften der bei der Umwandlung der Stärke entstehenden Dextrine besitzt; ebenso verhielt sich die Galaktose, weitere Schlüsse haben dieselben aus dieser Beobachtung nicht gezogen.

Die Gesetze des zeitlichen Verlaufs der Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Zuckerarten sind nur beim Rohrzucker studirt. Wilhelmy[7]) hat 1850 nachgewiesen, dass bei dieser katalytischen Reaction, so lange Säuremenge, Temperatur und Concentration der Lösung constant bleiben, der Fortgang der Inversion in jedem Zeitmoment der noch unverändert vorhandenen Rohrzuckermenge pro-

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2569.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 25, 127.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 28, 192.
[4]) Journ. für prakt. Chem. 21, 295.
[5]) Diese Berichte XVIII, 2211.
[6]) Compt. rend. 103, 146.
[7]) Pogg. Ann. 81, 413 und 499.

portional ist; es gilt also, wenn man die ursprünglich vorhandene Rohrzuckermenge mit b, die zur Zeit t bereits umgewandelte (invertirte) Menge mit x und die Constante, die den Einfluss der Versuchsbedingungen enthält, mit c bezeichnet, die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = c(b-x),$$

die durch Integration das einfache Gesetz des zeitlichen Inversionsverlaufes

$$lg\frac{b}{b-x} = c \cdot t$$

ergiebt.

Die Abhängigkeit der Constanten c von der Natur der Säuren haben Löwenthal und Lenssen[1]), dann Behr[2]) und in umfassender Weise Ostwald[3]) untersucht, der den Zusammenhang der invertirenden Kraft der Säuren (ihrer *Inversionsconstanten*) mit den Affinitätsgrössen nachgewiesen hat. Ueber den Einfluss der Concentration der Säuren giebt Wilhelmy[4]) an, dass die Inversionskraft mit der Concentration etwas schneller zunimmt, als der absoluten Vermehrung der Säuremenge entspricht, in Bezug auf den Einfluss der Concentration der Zuckerlösung fand Fleury[5]), dass die Zuckermenge innerhalb der von ihm geprüften Grenzen die Inversionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst. Dies hat Spohr[6]) bestätigt und für die starken Mineralsäuren bis zu 50° C. und für die Phosphorsäure bis zu 70° den Einfluss der Temperatur auf die Inversionsconstanten festgestellt und durch eine empirische Formel auszudrücken versucht.

Alle diese Untersuchungen sind mit verdünnten Zuckerlösungen bis zu etwa 30 pCt. angestellt worden, da sich ergab, dass die gefundenen einfachen Gesetzmässigkeiten nur innerhalb dieser Grenzen angenähert und nur für sehr verdünnte Zuckerlösungen streng gelten und dass bei Anwendung höherer Concentration erhebliche, bisher nicht erklärte Abweichungen auftraten, die Inversion unvollständig blieb und sich insbesondere bei höherer Temperatur schnell die zerstörende Wirkung der Säure auf die gebildeten Glykosen merkbar zu machen begann, die durch Gelb- bis Braunfärbung der Lösung und Auftreten eines bitteren caramelartigen Geschmackes gekennzeichnet ist.

Ueber die Grenzen, innerhalb deren Abweichungen und Zerstörungserscheinungen bei der Einwirkung der verdünnten Mineral-

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 85, 321 und 401.
[2]) Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerind. 1874, 778.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 29, 385.
[4]) loc. cit.
[5]) Ann. chim. phys. [5] 7, 381.
[6]) Journ. für prakt. Chem. 32.

säuren eintreten, über die Gesetze, denen dieselben folgen und die Ursachen, die ihnen zu Grunde liegen, sind Beobachtungen bisher nicht bekannt geworden.

Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Kollrepp über die Inversion des Zuckers durch Flusssäure angestellt hatte, führten zu dem unerwarteten Ergebniss, dass die Inversion in concentrirterer Lösung um so vollständiger, das beobachtete Maximum der Linksdrehung, das als Maass dafür gilt, um so höher wurde, je geringer die zur Inversion verwandten Säuremengen waren. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung zeigte, dass dies auch für die anderen Mineralsäuren gilt, und dass es für jede derselben eine sehr geringe von den Versuchsbedingungen abhängige und zwischen engen Grenzen liegende Concentration giebt, in der sie Zucker noch in 80 procentiger Lösung nahezu vollständig invertiren, wobei dann die bisher stets beobachteten Zersetzungserscheinungen zurücktreten. Für die stark invertirende Salzsäure wird so die auf Zucker erforderliche und zulässige Menge ganz ausserordentlich gering. Durch Zusammenschmelzen von 80 Theilen reinem Zucker mit 20 Theilen Wasser, die 0.004 Theile hydratfreie Salzsäure (fünf Tausendstel Procent Salzsäure auf Zucker gerechnet) enthalten, wird bei einstündiger Digestion in siedendem Wasser direct ein völlig farbloser und reiner Invertzucker erhalten, der beim Stehen am Licht[1]) sich in eine weisse, grobkörnige Krystallmasse verwandelt, indem ein Theil der Glykose auskrystallisirt. Der Invertzuckergehalt beträgt 84 pCt., da 80 Theile $C_{12}H_{22}O_{11}$ beim Uebergang in 2 $C_6H_{12}O_6$, wie bekannt, 4 Theile Wasser aufnehmen; ausserdem sind nach dem Neutralisiren der Säure mit Bicarbonat 0.0065 pCt. Kochsalz vorhanden, also eine so geringe Menge, dass dieselbe weit unterhalb der Grenzen der Verunreinigungen bleibt, die auch in den feinsten Zuckern noch vorhanden sind. Auch die anderen Mineralsäuren können, in den entsprechenden Mengen verwandt, zur vollkommenen Inversion des Zuckers in hochprocentiger Lösung, ohne gleichzeitige Zersetzung zu bewirken, benutzt werden, bieten jedoch, da die erforderlichen und zurückbleibenden Säuremengen annähernd im umgekehrten Verhältniss zur Inversionskraft grösser werden, für die Umwandlung des reinen Zuckers gegenüber der Salzsäure keinen Vortheil.

Diese Versuche, über deren weitere Ergebnisse, sofern sie von technischem Interesse sind, an anderer Stelle berichtet werden wird, hatten somit auf die Bedingungen geführt, unter denen die Gesetze der Inversion concentrirter Zuckerlösungen unter der Einwirkung der Mineralsäuren sich näher studiren liessen; als nächstliegende Aufgabe bot sich dar, den Einfluss der Versuchsbedingungen auf die schein-

[1]) Vergl. Scheibler, Dingl. polyt. Journal 1863, S. 169.

bare Unvollständigkeit der Inversion in concentrirter Lösung festzustellen und die Ursachen dieser Erscheinung aufzuklären.

I. Einwirkung der Salzsäure auf concentrirte Zuckerlösungen.

13.024 g Zucker (d. i. das halbe Normalgewicht, welches zu 100 ccm gelöst und in einem 200 mm langen Rohre am Saccharimeter beobachtet 50.0 polarisirt) wurde mit 3.3 ccm Salzsäure von 0.04 pCt. (0.01 pCt. Salzsäure auf Zucker) in einem geschlossenen 100 ccm-Kölbchen 30 Minuten in siedendem Wasser erhitzt, dann mit Wasser aufgefüllt und nach 24stündigem Stehen untersucht. Längeres Stehenlassen ist erforderlich, da, wie auch Gubbe[1]) beobachtet hat, beim Verdünnen concentrirter Invertzuckerlösungen die Polarisation erst nach längerer Zeit constant wird und den der geringeren Concentration entsprechenden Werth annimmt. Es wurde gefunden — 12.0 Polarisation, für die auch bei allen folgenden polarimetrischen Bestimmungen eingehaltene Beobachtungstemperatur von 20° C., statt der aus Gubbe's (*loc. cit.*) Werthen berechneten Zahl —16.1; 0.2035 g des etwa 84procentigen Invertzuckers = 0.1724 g Invertzucker lieferten bei der Bestimmung des Reductionsvermögens nach der Allihn'schen Vorschrift bei 2 Minuten Kochdauer 0.2989 Kupfer entsprechend 0.1642 Invertzucker. Aus der Polarisation würde sich berechnen, dass etwa 95.0 pCt. des Zuckers invertirt worden sind, aus der Reductionsbestimmung annähernd 96.0 pCt.

Bei längerem Erhitzen ging die Polarisation und das Reductionsvermögen noch weiter zurück; nach einer Stunde wurde —10.5 Polarisation und nur noch 0.2880 g Kupfer, nach 2 Stunden —9.0 Polarisation gefunden, doch war bereits im letzteren Falle starke Gelbfärbung eingetreten.

Die Verminderung des Polarisations- und Reductionsvermögens erwies sich nicht nur von der Erhitzungsdauer, sondern auch von der Concentration der Zuckerlösung und der invertirenden Säuremenge abhängig und mit beiden wachsend.

Es wurde unter Versuchsbedingungen, wie sie den oben für 80procentige Zuckerlösung gemachten Angaben entsprechen, gefunden:

bei Inversion in					
			berechnet	— 16.1	313 mg Kupfer
40 proc. Lösung	mit 0.06 pCt.	HCl auf Zucker	—15.4 Pol.	— mg	Kupfer
60 »	» 0.025	» »	—14.1 »	306	»
76.6 »	» 0.01	» »	—13.15 »	302	»
80 »	» 0.01	» »	—12.3 »	296	»
88 »	» 0.01	» »	—4.6 »	260	»
92.6 »	» 0.01	» »	+0.5 »	—	»

[1]) Diese Berichte XVIII, 2211.

Bei dem letzt aufgeführten Versuch war einstündige Digestion und Erhöhung der Inversionstemperatur auf 105—110° erforderlich, um ein vollkommenes Schmelzen zu ermöglichen, das erhaltene Product bildet nach dem Erkalten eine leicht gelb gefärbte bonbonartige, stark hygroskopische Masse und dürfte wohl in naher Beziehung zu dem sogenannten inactiven Zucker stehen, wie des weiteren untersucht werden soll.

Die ungemein starke Einwirkung wachsender Salzsäuremengen bei gleichbleibender Concentration der Zuckerlösung und halbstündigem Erhitzen in siedendem Wasser zeigt folgende Versuchsreihe:

pCt. Chlorwasserstoff auf Zucker	Polarisation des halben Normalgewichtes zu 100 ccm	0.2055 g Substanz lieferten Kupfer	Farbe des Invertzuckers
0.01	—12.3	0.2960	fast farblos
0.02	—10.0	0.2860	gelblich
0.03	—6.5	—	gelb
0.05	—4.6	—	tiefgelb

Die Verminderung der Linksdrehung, die sich mit der Concentration der invertirten Lösung, der Säuremenge, der Inversionsdauer und Inversionstemperatur wachsend und also in demselben Sinne davon abhängig zeigte wie die Inversionsgeschwindigkeit, kann nicht auf einer physikalischen Beeinflussung des Drehungsvermögens des Invertzuckers beruhen, wie etwa die bekannte Verminderung der Linksdrehung des Invertzuckers in alkoholischer Lösung, denn im vorliegenden Falle wird die Verminderung der Linksdrehung von einer in gleichem Sinne verlaufenden Abnahme des Reductionsvermögens begleitet; auch müsste nothwendig bei einer sogenannten physikalischen Beeinflussung der Polarisation die Wirkung mit der Ursache verschwinden; hier aber wurden die polarimetrischen Beobachtungen garnicht mit der concentrirten Lösung selbst angestellt, sondern nach dem Verdünnen, und ich habe mich auch mehrfach durch den Versuch überzeugt, dass ein Neutralisiren der minimalen Säuremengen beim Verdünnen an dem Befunde nichts ändert. Es war demnach zu schliessen, dass der in concentrirter Lösung erhaltene Invertzucker von dem durch Inversion verdünnter Lösungen gebildeten wenigstens zum Theil chemisch verschieden sei.

Dass die beobachtete Verschiedenheit, so lange die erhaltenen Producte ungefärbt geblieben waren, nicht auf einer theilweisen Zerstörung der durch Säuren leicht angreifbaren Lävulose beruht, wie nach allem bisher Bekannten zunächst anzunehmen war, zeigt der folgende Versuch:

13.024 g Zucker wurden bei 90—95° in einer halben Stunde in 80 procentiger Lösung mit 0.01 pCt. Chlorwasserstoff invertirt, danach zu 100 ccm aufgefüllt und polarisirt; gefunden wurde eine Drehung

von —12.25 Saccharimetergraden. Eine in gleicher Art invertirte Probe wurde vor dem Auffüllen in 75 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und 7 Minuten im Wasserbade auf 67—70° erwärmt; also in verdünnter Lösung nach Clerget noch einmal invertirt; nach dem Auffüllen polarisirte die Lösung bei 20° im 200 mm-Rohr —15.5, berechnet für reinen Invertzucker = —16.35; 0.1714 g Substanz lieferten genau die berechnete Menge, nämlich 0.3127 g Kupfer. Die vom Invertzucker verschiedene Substanz, die die beobachteten Abweichungen verursacht, wird also unter den gleichen Versuchsbedingungen wie der Zucker in verdünnter Lösung wieder invertirt, wobei zwar nicht die Linksdrehung, wohl aber das Reductionsvermögen in ihrer vollen Höhe wiederhergestellt werden. Das gleiche Verhalten zeigt, wie Degner [1]) und Preuss [2]) fanden, der durch Eindampfen verdünnter neutraler Lösungen erhaltene Invertzucker.

Als Ursache der Verminderung des Drehungs- und Reductionsvermögens bei der Inversion in concentrirter Lösung konnten demnach nur die folgenden Möglichkeiten in Betracht kommen: entweder war die Inversion wirklich unvollständig geblieben und noch unveränderter Rohrzucker vorhanden oder es war unerwarteter Weise bei Gegenwart der invertirenden Säure eine ähnliche theilweise Condensation des gebildeten Invertzuckers eingetreten, wie sie Degner beim Eindampfen neutraler Invertzuckerlösungen auf hohe Concentration als Wirkung der Wasserentziehung beobachtet hat; auch konnten beide Gründe zusammen wirken. Da über die Eigenschaften der vielleicht gebildeten Condensationsproducte zunächst nichts feststand, war von der Anwendung der bekannten analytischen Mittel eine Entscheidung dieser Frage nichts zu erhoffen; ich habe versucht, dieselbe auf einem anderen Wege aufzuklären.

II. Einwirkung der Salzsäure auf concentrirte Invertzuckerlösungen.

Wenn die beobachteten Erscheinungen auf einer Condensation des gebildeten Invertzuckers beruhten, so mussten dieselben auch eintreten, wenn reiner Invertzucker unter den gleichen Versuchsbedingungen der Wirkung von Wasser und Säuren ausgesetzt wurde und die so erhaltene Verminderung des Drehungs- und Reductionsvermögens musste mit der bei der Inversion des Zuckers gefundenen nahe übereinstimmen, wenn eine solche Condensation die einzige Ursache war.

Eine 84 procentige reine Invertzuckerlösung (einer 80 procentigen Zuckerlösung entsprechend) lässt sich durch Eindampfen verdünnterer Invertzuckerlösungen nicht erhalten, da beim Eindampfen auch bei niedriger Temperatur im Vacuum die von Degner beobachtete Con-

[1]) Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 36, 345.
[2]) Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 1888.

densation eintritt. Dagegen haben Hönig und Jesser[1]) die allgemein verbreitete, aber nicht unbestritten gebliebene Annahme, dass der reine Invertzucker ein Gemenge gleicher Moleküle Glucose und Lävulose sei, endgültig bestätigt, indem sie zeigten, dass das Drehungsvermögen eines molecularen Gemenges der wasserfreien krystallisirten Lävulose und Glucose mit dem Drehungsvermögen des Invertzuckers übereinstimmt; eine Invertzuckerlösung beliebiger Concentration kann demgemäss aus gleichen Theilen reiner krystallisirter Glucose und Lävulose und der entsprechenden Menge Wasser erhalten werden.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete, reine aschefreie Glucose wurde aus käuflichem reinem Traubenzucker (Aschengehalt 0.07 pCt.) durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhalten; gefunden $[\alpha_D] = 52^0\,85'$, berechnet für $c = 13^0\,70'$ $[\alpha_D] = 52^0\,85'$.

Die krystallisirte wasserfreie Lävulose wurde nach einem weiter unten beschriebenen auf Grund der am Invertzucker gemachten Erfahrungen ausgearbeiten Darstellungsverfahren gewonnen. Die so dargestellte Lävulose erwies sich ebenfalls als völlig rein: 1.6148 g Substanz wurden in 14.2607 g Wasser gelöst; $p = 10.171$, $d_{17.5^\circ} = 1.03944$, $c = 10.572$, $\alpha = -19.741^0$ bei 17.5° C.; daraus berechnet sich $[\alpha_D^{20}] = 91.80^0$. Die Formel von Hönig und Jesser ergiebt für diese Concentration $[\alpha_D^{20}] = 90.76^0$ [2]).

Es erwies sich für die folgenden Versuche erforderlich, Drehungs- und Reductionsvermögen des reinen nicht durch Inversion erhaltenen Invertzuckers für die in Betracht kommende Concentration festzustellen, um die nach der Einwirkung der Säure in hoher Concentration erhaltenen Werthe damit vergleichen zu können.

Je 3.425 g Glucose und Lävulose wurden zu 50 ccm gelöst, die Lösung, deren Concentration dem halben Normalgewicht Zucker zu 100 ccm entspricht, polarisirte bei 20° C. im 200 mm-Rohr — 15.8 aus den Gubbe'schen Werthen für das Drehungsvermögen des durch Inversion erhaltenen Invertzuckers berechnet sich für die gleich concentrirte Lösung —16.1 [3]). Das Reductionsvermögen wurde hier wie

---

[1]) Wiener Monatshefte 1888, 562.

[2]) Auch Tollens und Parkus fanden kürzlich für etwa 10procentige Lösungen 92.25°.

[3]) Anmerkung. Die Differenz beruht auf der Erhöhung des Drehungsvermögens der Lävulose durch die Gegenwart der Oxalsäure, die Gubbe zur Inversion benutzte. Wurde die Lösung des Invertzuckergemenges mit 5 Volumprocent concentrirten Chlorwasserstoffs versetzt, so ging die Drehung auf —16.7; nach 7 Minuten langem Erwärmen auf 60—70° ging das Drehungsvermögen wieder um 0.3 zurück. Die Versuche über die Beeinflussung des Drehungsvermögens des Invertzuckers in verdünnter Lösung durch starke Säuren, in der Kälte wie beim Erwärmen, wurden im Hinblick auf die dieses Thema behandelnde Arbeit von Jungfleisch und Grimbert nicht weitergeführt

bei allen folgenden Versuchen nach der Allihn'schen Vorschrift bei 2 Minuten Kochdauer bestimmt. 0.1714 g des Gemenges lieferten 0.313 g Kupfer. Nach den von Allihn für Glucose und von Hönig und Jesser für die Lävulose gegebenen Werthen, berechnet sich für die Summe von je 0.0857 g Glucose und Lävulose 0.168 + 0.153 = 0.321 g Kupfer; für die halbe Summe von je 0.1714 g der beiden Gemengtheile ½ (0.327 + 0.301) = 0.314 g Kupfer; d. h. in dem Invertzucker haben Glucose und Lävulose jede für sich das Reductionsvermögen, welches der Gesammtconcentration entspricht.

Zu den angegebenen Parallelversuchen über die Einwirkung der Säure auf reinen Invertzucker und Zucker in concentrirter Lösung wurden:

I. Je 3.425 g Glucose und Lävulose in einem 50 ccm-Kölbchen mit 1 ccm Salzsäure von 0.04 pCt. und 0.35 ccm Salzsäure von 0.08 pCt. Chlorwasserstoff (0.01 pCt. Chlorwasserstoff auf die äquivalente Zuckermenge, Concentration der Lösung entsprechend 80 pCt. Zucker) 17 Minuten vom Moment des Eintauchens gerechnet in siedendem Wasser erhitzt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und, nach 24 stündigem Stehen, am Saccharimeter polarisirt. Die Polarisation war −12.7 statt −15.8 für reinen Invertzucker.

II. Gleichzeitig und in demselben Wasserbade wurden 6.512 g Zucker mit 1.7 ccm Salzsäure von 0.04 pCt. Chlorwasserstoff in gleicher Art erhitzt u. s. w. und das Drehungsvermögen bestimmt. Die Polarisation betrug −12.3.

III. Versuch I unter halbstündigem Erhitzen ausgeführt ergab eine Polarisation = −12.05; bei der Bestimmung des Reductionsvermögens lieferte 0.1714 g Substanz als reiner Invertzucker gerechnet = 0.2950 g Kupfer.

IV. Versuch II lieferte bei halbstündigem Erhitzen Polarisation = −12.25 g Kupfer = 0.2960 g.

V. Versuch I gab bei 60 Minuten Erhitzungszeit Polarisation = −10.6; Kupfer = 0.287 g.

VI. Versuch II gab bei 60 Minuten Erhitzungszeit Polarisation = −10.5; Kupfer = −0.288 g.

VII. Versuch mit je 3.425 g Glucose und Lävulose und 1.7 ccm Salzsäure von 0.04 pCt. (also in geringerer Concentration, entsprechend 76.6 pCt. Zucker) lieferte bei halbstündigem Erhitzen Polarisation = −13.4; Kupfer = 0.299 g.

VIII. Versuch mit 6.512 g Zucker und 1.7 ccm Chlorwasserstoff + 0.35 ccm Wasser (76.6 procentige Lösung) ergab Polarisation = −13.15; Kupfer = 0.302 g.

Die bei I—VIII für die Inversion des Zuckers und die Einwirkung auf den fertigen Invertzucker erhaltenen zusammengehörigen Werthe liegen so nahe bei einander, dass füglich nicht bezweifelt

werden kann, dass die beobachteten Erscheinungen in beiden Fällen Wirkungen der gleichen Ursache sind.

Die Condensation des Invertzuckers ist im wesentlichen eine Wirkung des Erhitzens mit Säure, nicht des Erhitzens mit Wasser, denn als je 3.425 g Glucose und Lävulose unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ½ Stunde mit Wasser ohne Säurezusatz erhitzt wurde, betrug die Polarisaton —15.6, die Kupfermenge 0.3105 g, gefunden für reinen Invertzucker Polarisation = — 15.8, Kupfer = 0.3125 g.

Somit war erwiesen, dass die Inversion in concentrirter Lösung *nicht schlechthin unvollständig ist, sondern von rückläufigen Condensationsprocessen begleitet wird*, die durch die invertirende Säure verursacht werden.

III. Einwirkung der Salzsäure auf conc. Lävuloselösung.

Es blieb zu untersuchen, welcher Art diese rückläufigen Condensationsprocesse seien, insbesondere bot die Frage Interesse, ob die Inversion eine direct umkehrbare Reaction darstelle, ob dieselbe also unter Rückbildung von Rohrzucker verläuft oder nicht; eine Entscheidung dieser Frage konnte vielleicht geliefert werden durch den Vergleich der Einwirkung der Säure auf das Invertzuckergemenge mit der Einwirkung derselben unter gleichen Umständen auf die beiden Componenten für sich.

Die Feststellung dieser gleichen Umstände, die Wahl also der *geeignetsten Versuchsbedingungen bot hier einige Schwierigkeit*, da es nach Maassgabe der bei der Bestimmung des Reductionsvermögens gemachten Erfahrungen anzunehmen war, dass auch falls keine Condensation zwischen beiden Gemengtheilen stattfand, doch wegen des Einflusses auf die Concentration der Lösung die Wirkung der Säure auf jeden Bestandtheil durch die Gegenwart des anderen etwas modificirt werden würde. Es wurden demnach die Versuche mit Glucose und Lävulose sowohl in der Concentration, die dem einzelnen Bestandtheile bei den früheren Versuchen an sich zukam, als auch in der der Gesammtmenge entsprechenden doppelten Concentration ausgeführt.

I. 6.85 g Glucose gaben nach halbstündigem Erhitzen mit 1 ccm Salzsäure von 0.04 pCt. und 0.35 ccm Salzsäure von 0.08 pCt. Polarisation = + 41.9; für reine Glucose wurde Polarisation = + 42.0 gefunden.

II. 3.425 g Glucose gaben unter gleichen Umständen + 20.95 Polarisation berechnet + 21.0.

III. 6.85 g Lävulose gaben nach halbstündigem Erhitzen Polarisation = — 63.5 g; Kupfer = 0.264 g. Für die unveränderte Substanz wurde gefunden Polarisation = — 73.1 g; Kupfer = 0.300 g.

IV. 3.425 g Lävulose gaben nach halbstündigem Erhitzen Polarisation = — 31.5 g; Kupfer = 0.133 g. Für reine Substanz wurde gefunden Polarisation = — 36.15 g; Kupfer = 0.158 g.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass unter den angegebenen Bedingungen Glucose von den geringen Säuremengen merklich nicht angegriffen wird, dass dagegen die Lävulose eine Verminderung des Drehungs- und Reductionsvermögens erleidet, die mit den für die Einwirkung auf das Invertzuckergemenge und den invertirten Rohrzucker beobachteten Werthen nahe übereinstimmt und wie es zu erwarten war noch um ein geringes übersteigt. Es erhellt dies aus folgender Zusammenstellung:

	Verminderung der Polarisation in			Verminderung der Reduction in		
	17 Min.	30 Min.	60 Min.	17 Min.	30 Min.	60 Min.
Zucker . . .	3.6	3.5	15.0	18 mg	17 mg	76 mg
Invertzucker .	3.2	3.75	—	— »	19 »	— »
Lävulose . .	3.45	4.65	17.35	14 »	20 »	72 »

Demnach ergiebt sich, dass die Condensation des gebildeten Invertzuckers bei der Inversion des Rohrzuckers unter den beschriebenen Versuchsbedingungen wohl nicht eine Condensation zwischen Dextrose und Lävulose, d. h. keine Rückbildung von Rohrzucker darstellen kann, sondern im wesentlichen auf eine Condensation der Lävulose für sich durch die Einwirkung der invertirenden Säure zurückgeführt werden muss, da bereits die Lävulose allein unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen annähernd die gleichen Veränderungen erleidet wie der Invertzucker.

Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurde die Einwirkung einer erneuten Inversion in verdünnter Lösung nach Clerget auf die in concentrirter Lösung mit Säure behandelten Producte untersucht. Es zeigte sich auch hier ein gleiches Verhalten des invertirten Zuckers, des Invertzuckergemenges und der Lävulose, indem durch die erneute Inversion das Reductionsvermögen bei allen bis fast auf den für die reinen Substanzen berechneten Werth wieder erhöht wurde, die Polarisation zwar auch wesentlich und gleichmässig stieg aber den berechneten Werth nie wieder erreichte.

In der folgenden Tabelle sind die bei 17 Minuten Erhitzungsdauer mit 0.01 pCt. Salzsäure direct und nach der Inversion beobachteten Werthe zusammengestellt, bei der Lävulose ist, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, jedesmal Drehung bezw. Reduction der gleichen Glukosemenge und der Einfluss derselben berücksichtigt.

	Polarisation			
	gefunden für unveränderte Substanz	nach dem Erhitzen	nach der Inversion nach Clerget	berechnet für die invertirte Substanz
Zucker	—15.8	—12.4	—15.4	—16.3
Invertzucker . .	—15.8	—12.6	—15.3	—16.3
Lävulose . . .	—15.8	—12.35	—15.1	—16.3

	Reductionsvermögen		
	gefunden für unveränderte Substanz	nach dem Erhitzen	nach der Inversion nach Clerget
Zucker	313	294	312.3 mg
Invertzucker . .	313	296	311 »
Lävulose . . .	313	300	310 »

Diese Rückverwandlung bei der erneuten Inversion in verdünnter Lösung erfolgt um so unvollständiger, je länger die Producte in concentrirter Lösung erhitzt waren, je weiter also die Condensation bereits vorgeschritten war. Nach einstündigem Erhitzen von Lävulose bei dem weiter unten beschriebenen Versuche war die Polarisation von —36.15 auf —13.8 zurückgegangen; bei der Inversion nach Clerget stieg dieselbe auf —23.0 also war hier nur noch 1/4 der ursprünglichen Drehungsverminderung wieder hergestellt worden; die folgenden Versuche zeigen, dass auch dies nicht etwa auf einer bereits merkbaren Zerstörung von Lävulose, sondern darauf beruht, dass die gebildeten Producte erst von stärkerer Säure resp. bei längerem Erhitzen wieder zurückverwandelt werden.

IV. Lävulosin [1]).

Es galt die Natur des aus der Lävulose entstehenden Condensationsproductes etwas näher festzustellen. Nach den bei der Inversion des Zuckers gemachten Beobachtungen musste bei höherer

[1]) Es dürfte sich empfehlen, die aus den Monosen und wahrscheinlich auch aus Milchzucker und Maltose entstehenden dextrinartigen Condensationsproducte, die mit den eigentlichen Zwischenproducten der hydrolytischen Spaltung (Dextrin, Lävulin u. s. w.) kaum identisch sein dürften, mit kurzen Namen zu bezeichnen, die sowohl die dextrinähnliche Natur als auch die Abstammung von den einzelnen Monosen bezw. Biosen kennzeichnen, also vielleicht als Lävulosin (Fruktosin), Glucosin, Galactosin etc.).

Concentration als 84 pCt. und längerem Erhitzen die Condensation weit stärker auftreten, ohne dass es nöthig gewesen wäre, die Säuremenge zu erhöhen.

3.425 Lävulose wurden mit 0.25 ccm Salzsäure von 0.136 pCt. (entsprechend 0.000326 g Salzsäure) eine Stunde in siedendem Wasser erhitzt (Procentgehalt der Lösung = 92.3). Die Masse war nach wenigen Minuten zu einer hellen, dicken Flüssigkeit geschmolzen, die sich im Verlauf der Erhitzungszeit goldgelb färbte. Nach dem Erhitzen wurde zu 50 ccm aufgefüllt; beobachtet Pol = —18.8 statt —36.15; Kupfer = 0.081 g statt 0.153 g.

Eine grössere Menge (13.7 g) Lävulose wurden in gleicher Weise erhitzt und dann in 50 ccm erwärmtem käuflichem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten trübte sich die goldgelbe Lösung milchig und nach 12 Stunden hatte sich eine feste Schicht einer dextrinartigen Substanz am Boden abgesetzt; dieselbe wurde nach dem Abgiessen der Lösung mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und noch einmal in 50 ccm warmem Alkohol gelöst. Nach abermaligem 12stündigem Stehen war wiederum Abscheidung erfolgt und die so erhaltene reine, weisse, stark hygroscopische Masse wurde gesammelt, mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und entwässert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie zu einem weissen, staubigen Pulver zerfiel.

0.271 g Substanz wurden in 12.152 g Wasser gelöst. Die Polarisation war im 200 mm Rohr bei 20° = —6.8. Die erhaltene Kupfermenge war für 0.065 g Substanz = 0.0375 g. Dieser Körper, dessen Drehungsvermögen etwa die Hälfte, dessen Reductionsvermögen weniger als ein Drittel von dem der Lävulose beträgt, stellt wohl kaum eine einheitliche Verbindung dar, sondern ist wahrscheinlich ein Gemenge von Dehydratationsproducten der Lävulose von verschiedener Moleculargrösse, deren Trennung von einander wie von der Lävulose wegen der fast gleichen Löslichkeitsverhältnisse mit Sicherheit kaum durchführbar ist. Die Dextrinnatur der Substanz liess sich jedoch mit voller Schärfe dadurch erweisen, dass dieselbe in verdünnter Lösung mit stärkeren Säuren behandelt langsam wieder in Lävulose übergeführt wurde. Die polarisirte Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzt, die durch Auffüllen von 5 ccm Salzsäure von 1.188 specifisches Gewicht zu 50 ccm erhalten war. Die Säure in der Gesammtflüssigkeit hatte also die der Clerget'schen Inversionsmethode entsprechende Concentration. Es wurden für gleiche Substanzmengen beobachtet:

für die nicht mit Säure versetzte Lösung . . . . Polarisation = —6.8, Kupfer = 37.5 mg
nach 7 Minuten Erhitzen mit Säure auf 70° . . . . » = —7.2, » = 65.8 »

nach 15 Minuten Erhitzen mit
Säure auf 95° . . . Polarisation = —8.6, Kupfer = — mg
wieder nach 15 Minuten Erhitzen mit Säure auf 95° » = —9.4, » = 105.0 »

Für die der Substanzmenge entsprechende Menge Lävulose hätten —12.5 Polarisation und 129 mg Kupfer erhalten werden müssen. Da die Substanz erschöpft war, diese Grenzwerthe auch bei längerem Erhitzen doch nicht erreicht werden konnten wegen der erneuten Reversion durch die starke erforderliche Säure, wurde der Versuch abgebrochen. Nach den Versuchen von Hönig und Schubert über die Verzuckerung des Inulins entspricht die Grenze des Kupferreductionsvermögens beim Maximum der Linksdrehung einer hydrolytischen Spaltung zu 93.0 pCt.; aus den obigen Werthen berechnet sich, dass aus dem erhaltenen Lävulosin bereits 82.0 pCt. der berechneten Menge Lävulose gebildet waren.

Hiermit ist der Beweis erbracht, dass die Lävulose unter der Einwirkung minimaler Säuremengen in concentrirter Lösung in dextrinartige (lävulinartige) Producte verwandelt wird.

V. Einwirkung der Salzsäure auf die Glukose.

Es lag nahe zu untersuchen, ob die Glukose, die unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen nicht merklich angegriffen worden war, nicht unter etwas abweichenden Bedingungen eine gleichartige Condensation erleidet. Für die folgenden Versuche wurden je 8.17 g Glukose, die zu 50 ccm aufgefüllt + 49.5 polarisirten, mit steigenden Säuremengen in 80 procentiger Lösung auf 105° erhitzt; die alsdann beobachteten Polarisationen betrugen:

Säuremenge auf Glukose pCt.	½ Stunde pCt.	1 Stunde pCt.	2 Stunden Erhitzungsdauer pCt.
0.05	—	53.6	—
0.1	53.0	—	60
0.2	—	—	66
0.5	—	67.1	—
1.0	65.8	71.0	—

bei 95° wurde mit 0.1 pCt. Salzsäure nach halbstündigem Erhitzen 51.3 gefunden.

Die beobachtete Erhöhung des Drehungs- und Verminderung des Reductionsvermögens der Glukose, die sich mit der wirkenden Säuremenge u. s. w. wachsend zeigten, beruht ebenfalls auf Bildung dextrinartiger Producte, die durch viel absoluten Alkohol aus den concentrirten Lösungen gefällt werden. Es steht dies im Einklang mit der oben erwähnten Beobachtung von Grimaux und Lefèvre, die beim Eindampfen von Glukose mit einer achtfachen Menge 5 procentiger Salzsäure invacuo auf dem Wasserbade ein Product von den Eigenschaften des Dextrins erhalten hatten. Die obigen Versuche zeigen, dass zur Bildung dieser dextrinartigen Producte nicht Wasserentziehung durch Eindampfen der Lösung erforderlich ist, sondern dass diese Bildung eine Wirkung der Säure darstellt, die der für Lävulose beobachteten ganz analog ist; in der concentrirteren Lösung und bei erhöhter Temperatur wird diese Umwandlung der Glukose auch bereits durch weitaus geringere Säuremengen bewirkt, die zwar erheblich grösser sind, als die beim Zucker verwandten nicht grösser jedoch als diejenigen, welche zu der im entgegengesetzten Sinne verlaufenden hydrolytischen Spaltung der Stärke und anderer Polysaccharide, die nur Glukosegruppen enthalten, verwandt werden und erforderlich sind.

Die vorstehend beschriebenen Versuche rechtfertigen also den folgenden Schluss, dessen Allgemeingültigkeit durch zahlreiche Beobachtungen weiterhin bestätigt wird: Die hydrolytische Spaltung der Di- und Polysaccharide ist nicht ein einfacher Vorgang erster Ordnung, sondern neben der invertirenden Wirkung der Säure, die auf Spaltung höherer Complexe in die einfachen Glykosen wirkt, tritt stets eine, wie es sich der Kürze wegen zu sagen empfiehlt, revertirende Wirkung der Säure auf, welche die einfachen Glukosen in höhere Complexe dextrinartiger Natur verwandelt bezw. zurückverwandelt.

VI. Inversion und Reversion.

Es erscheint bemerkenswerth, dass das Fortschreiten der Inversion und Reversion durch die Säuremenge, die Temperatur und Erhitzungsdauer in gleichem Sinne, durch die vorhandene Wassermenge im entgegengesetzten Sinne beeinflusst wird, und dass vor allem bei den einzelnen Monosen, wie ein Vergleich der für Lävulose und Glukose gefundenen Werthe zeigt, auch die Reversion um so leichter erfolgt, je leichter das einfache Kohlenhydrat aus seinen höhermolecularen Verbindungen abgespalten wird.

Zu einer nicht unwahrscheinlichen Erklärung hierfür gelangt man auf Grund der von Tollens aufgestellten, durch neuere Arbeiten von Skraup und Erwig und Königs bestätigten Anschauung, dass die Monosen nicht Pentaoxyaldehyde resp. Pentaoxyketone, sondern Penta-

oxyoxyde (Aldehyd- resp. Keto-γ-lactone) darstellen, entsprechend den Formeln:

Glucose

$$CH_2(OH)CH(OH).\underset{|}{CH}.CH(OH).CH(OH)\underset{|}{CH(OH)}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Lävulose

$$CH_2(OH)\underset{|}{CH}\,CH(OH).CH(OH)\,\underset{|}{C(OH)}CH_2OH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

und dass die Di- und Polysaccharide demgemäss als Verbindungen aufzufassen sind, bei denen die reactionsfähige Hydroxylgruppe, die am gleichen Kohlenstoffatom wie die Oxydbindung sich befindet, mit einer ebensolchen Hydroxylgruppe eines andern Moleküls (z. B. beim Rohrzucker) oder mit einer alkoholischen Hydroxylgruppe eines anderen Moleküls (z. B. beim Milchzucker, bei den Dextrinen u. s. w.) in Reaction getreten ist.

In jedem Falle ist auch in den Di- und Polysacchariden die unveränderte Oxydgruppe vorhanden, die durch Einwirkung der invertirenden Säure, z. B. der Salzsäure, HCl addirt und in

$$\underset{OH}{-CH-}CH(OH)-CH(OH)-\underset{Cl}{CHO-}$$

übergehen wird. Dieser als Zwischenproduct vorausgesetzte Körper zerfällt sofort, beim Zucker z. B. in Glucose und

$$CH_2(OH)\underset{|}{CH}.CH(OH)CH(OH)CCl\underset{|}{CH_2(OH)}$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O$$

und letztere Verbindung muss einerseits mit Wasser in Salzsäure und Lävulose zerfallen, andererseits wird das reactionsfähige Cl-Atom mit den reactionsfähigen Hydroxylgruppen der Glycosen reagiren können. Erstere, die hydrolytische Spaltung, erfolgt um so schneller und vollständiger, je grösser die vorhandene Wassermenge in Bezug auf Zucker und in Bezug auf Säure ist, und entsprechend wird die zweite Reaction, die die Reversionserscheinungen verursacht, zurücktreten. Dagegen werden beide entsprechend den oben angeführten Beobachtungen durch alle Umstände in gleichem Maasse beschleunigt werden, welche die Anlagerung von HCl an das Oxyd begünstigen und werden im gleichen Sinne davon abhängig sein, wie leicht die einzelnen Monosen HCl addiren. Entsprechend verläuft dann der Vorgang bei der Einwirkung der Säuren auf die freien Monosen.

Die Feststellung der mittleren Geschwindigkeitsconstanten der Inversion und Reversion für die einzelnen Kohlehydrate, die noch nicht zum Abschlusse gelangt ist, wird ein directes Maass für die relative Festigkeit der gelösten Bindung bei den einzelnen Monosen liefern und eine experimentelle Prüfung der naheliegenden Vermuthung ermöglichen. Der Zusammenhang der Inversions- und Reversionsgeschwindigkeit mit

UNIVERSITÉ DE PARIS - BIBLIOTHÈQUE
ORSAY
7 JUIN 30

der von Tollens und Parkus bestimmten Schnelligkeit des Rückganges der Multirotation bei Lävulose und Glykose sei hier nur angedeutet als gewichtiger Grund für die bestrittene ältere Anschauung, dass die Multirotation auf Aufnahme von Wasser durch die Kohlenhydrate beruhe.

Da bei der Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Kohlenhydrate hydrolytische Spaltung und Reversion nebeneinander verlaufen, so kann im Gegensatz zu der bisherigen Annahme die Bestimmung der Veränderung des Drehungs- und Reductionsvermögens im Allgemeinen nicht und zum mindesten nicht streng als ein Maass für das Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung gelten, sondern stellt nur die Differenz der Wirkung des Inversions- und Reversionsprozesses dar. Da die Reversion mit der Concentration der Zuckerlösung zugleich stark abnimmt, wird ihr Einfluss auf den beobachteten zeitlichen Verlauf der Inversion für verdünnte Zuckerlösungen sehr klein werden und dann das Wilhelmy'sche Gesetz in ziemlicher Strenge Geltung haben. Das allgemeine Gesetz für die Veränderungen des Drehungs- oder Reductionsvermögens bei der Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Kohlenhydrate, das beim Zucker die Inversion concentrirter Lösungen umfasst, bei anderen schwerer spaltbaren Polysacchariden aber auch schon für die Inversion verdünnter Lösungen in Rücksicht gezogen werden muss, wie weiter hin an dem Beispiel der Verzuckerung der Stärke gezeigt werden wird, wird eine Form haben müssen, die sich aus der Erwägung ergiebt, dass das Fortschreiten der beobachteten Drehung in jedem Zeitmoment die Differenz der invertirenden und revertirenden Wirkung darstellt, dass erstere, z. B. beim Zucker, dem noch vorhandenen Rohrzucker proportional, letztere von dem bereits gebildeten Invertzucker abhängig ist.

Der Versuch zeigt, dass beim Zucker das Fortschreiten der Reversion zu dem gebildeten Invertzucker nicht in einfachem proportionalem Verhältniss steht, sondern sich verlangsamt.

Es wurde Zucker in 30procentiger Lösung mit 0.005 pCt. Salzsäure auf Zucker im Ganzen 2 Stunden in siedendem Wasser erhitzt (Innentemperatur 100° C.); in der folgenden Tabelle bezeichnet A die von dem Beginne der Inversion an verflossene Zeit in Minuten, P die bei 20° C. beobachteten Polarisationen für eine dem halben Normalgewicht Zucker entsprechende Menge zu 100 ccm gelöst, $\frac{100\,(50-P)}{65.8}$ die aus der Polarisation berechneten Procente des invertirten Zuckers, ξ die Procente invertirten Zuckers, die sich beim Fortschreiten der Inversion nach dem Wilhelmy'schen Gesetz ergeben würden, wobei die Constante aus dem ersten Werthe abgeleitet worden ist, mit R endlich die Differenz der letzten beiden Columnen, welche die durch Reversion scheinbar weniger invertirten Procente Zucker angiebt.

A.	P.	$\frac{100\,(50-P)}{65.8}$	ξ	R.	Farbe
15	— 3.6	81.46	—	—	farblos
25	—10.7	92.25	93.92	1.67	
35	—12.35	94.76	98.02	3.26	
40	—12.3	94.68	98.87	4.19	
50	—12.1	94.38	99.63	5.25	kaum gelblich
60	—11.8	93.92	99.87	5.95	
75	—11.43	93.36	99.99	6.63	schwach gelblich
90	—11.00	92.70	100.0	7.30	gelblich
120	—10.15	91.41	100.0	8.59	

Das Maximum der Linksdrehung, das mit dem Maximum des Reductionsvermögens sehr nahe zusammenfällt, bezeichnet den Punkt, an dem die in der Zeiteinheit erfolgende weitere Inversion von der Wirkung der Reversion gerade ausgeglichen wird. Es ist demnach nicht der Punkt vollständiger Inversion in dem Sinne, dass unveränderter Rohrzucker nicht mehr vorhanden wäre; aber die dann noch vorhandene Zuckermenge ist unter den angegebenen Versuchsbedingungen sehr gering. Gefunden wurde durch Bestimmung des Reductionsvermögens eine scheinbare Inversion zu 95.8 pCt.; da nun dem bereits umgewandelten Antheile des Invertzuckers ein weit geringeres Reductionsvermögen zukommt als dem unveränderten, so muss die vorhandene Summe von unverändertem und verändertem Invertzucker wesentlich grösser sein als der gefundene scheinbare Gehalt, und die noch übrige Rohrzuckermenge entsprechend kleiner. Im Zusammenhang mit der oben angeführten Beobachtung, dass das reine Invertzuckergemenge von gleichen Theilen Glykose und Lävulose in der gleichen Zeit annähernd die gleiche Verminderung des Reductionsvermögens erleidet, kann also nur noch ausserordentlich wenig veränderter Zucker vorhanden sein. Dass auch die Reversion noch nicht weit vorgeschritten ist und das dabei gebildete Product der Lävulose noch recht nahe steht, zeigt sich daran, dass die concentrirte Lösung völlig farblos ist und bei der nachherigen Inversion in verdünnter Lösung die theoretische Linksdrehung sehr nahe erreicht wird.

Das Maximum der Linksdrehung bezeichnet demnach für die Inversion in concentrirter wie in verdünnter Lösung das Optimum, den Punkt der relativ vollständigen Inversion in dem Sinne, dass dann das für diese Concentration erreichbare Maximum an unverändertem Invertzucker vorhanden ist. Die bekannten Methoden zur Inversion des Zuckers für analytische wie für technische Zwecke wenden ausnahmslos überschüssige Säuremengen an; die Erfahrung zeigte, dass sich das Maximum der Linksdrehung und reine Producte nur bei verdünnten Lösungen bezw. niederer Temperatur erzielen liessen. Die Auffindung der Reversionserscheinungen giebt für die

Nothwendigkeit der starken Verdünnung die zureichende Erklärung, zugleich aber auch den Weg, das gleiche Ziel bequemer zu erreichen.

Nachdem erkannt worden war, dass die Zersetzungserscheinungen, die man bisher bei der Einwirkung der Mineralsäuren auf concentrirtere Zuckerlösungen beobachtet hatte, nicht eine **nothwendige** Begleiterscheinung der Inversion, sondern eine Wirkung des **Säureüberschusses** darstellten, ergab sich, dass wenn man die Nothwendigkeit des Säureüberschusses durch Bemessung der Säuremenge nach dem jedesmaligen Aschengehalte des Zuckers beseitigt, die Vollständigkeit der Inversion an bestimmte Concentrationsbedingungen der Zuckerlösung nicht mehr gebunden ist; dass dies bisher nicht beobachtet worden war, erklärt sich wohl daraus, dass für die meist zu Inversionsversuchen verwandte Salzsäure die grade erforderlichen und noch zulässigen Säuremengen ausserordentlich nahe bei einander liegen. Um reinen Zucker in farblosen Invertzucker überzuführen, darf bei halbstündigem Erhitzen auf 95° die angewandte Säuremenge höchstens innerhalb 0.01 pCt. Salzsäure auf Zucker schwanken; bleibt man unterhalb der Grenze, so wird die Inversion ganz ausserordentlich und in gar keinem Verhältniss zur weniger verwandten Säure verlangsamt, weil von der angewandten Menge ein nicht genau bestimmbarer Theil durch die Aschensalze gebunden worden und unwirksam gemacht ist; geht man über die Grenze hinaus, so tritt schnell Gelbfärbung und Caramelgeschmack auf, der das Product unbrauchbar macht.

Die bei der Inversion des Rohrzuckers gewonnenen Erfahrungen sind dann auch auf das Studium der hydrolytischen Spaltung anderer Kohlenhydrate übertragen worden.

VII. Ueber die Verzuckerung der Stärke.

Es ist bekannt, dass die Verzuckerung der Stärke, die in der Technik im allergrössten Maassstabe ausgeführt wird, niemals unter den üblichen Versuchsbedingungen vollständig ist, dass vielmehr die durch die Zunahme des Reductionsvermögens gemessene Verzuckerung gegen Ende der Reaction stark verzögert wird und sich einer von den Versuchsbedingungen abhängigen, etwa 90 pCt. betragenden Maximalgrenze nähert, die in der Praxis mit Rücksicht auf die Zeitersparniss nicht einmal erreicht wird.

Für die Verzögerung und Unvollständigkeit der Reaction hatte **John** als Grund angegeben, dass im Verlaufe des Verzuckerungsprocesses ein Theil der invertirenden Säure an den Zucker gebunden bezw. zerstört werde. **Allihn**[1]), der die günstigsten Bedingungen für die Verzuckerung der Stärke eingehend studirt hat, giebt an, dass der angeführte Grund durch den Versuch als nicht zutreffend wider-

[1]) Journ. für prakt. Chem. **22**, 87.

legt werde, und die Erscheinung wohl auf einer grösseren Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren zurückzuführen sei. Meissl (Journ. für prakt. Chem. 25, 127) endlich erklärt, die Erscheinung sei zum Theil wohl durch Zerstörung bereits gebildeter Glucose bedingt, da er beim Kochen derselben mit gleichconcentrirter Säure Verminderung des Reductionsvermögens beobachtet hatte.

Auf Grund der oben angeführten Versuche über die Reversion der Glykose wie der entsprechenden Beobachtungen von Grimaux und Lefevre lag die Vermuthung nahe, dass unter dem Einfluss der stärkeren Säure (½—1 procentigen Schwefelsäure), die zur hydrolytischen Spaltung der Stärke angewendet werden muss, auch in verdünnter Lösung bereits die Inversion durch Reversion begrenzt und somit verzögert und scheinbar unvollständig gemacht werde.

Das Experiment hat diese Vermuthung durchaus bestätigt. Von den von Allihn durchgeführten Versuchsreihen über den zeitlichen Fortgang der Verzuckerung wurde zu einem Vergleichsversuch mit reiner Glykose als am bequemsten ausführbar diejenige gewählt, bei der die Stärke mit 1 procentiger Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur erhitzt worden war.

Nach Maassgabe der von Allihn (loc. cit.) für den Versuch mit Stärke gegebenen Vorschrift wurden je 10 g Glucose mit 50 ccm 1 procentiger Schwefelsäure in siedendem Wasser erhitzt; berechnet Polarisation = 27.0, Kupfer = 0.336 g. Es wurden gefunden:

nach dem Lösen .	Pol. 27.05,	Cu 0.336 g,	also weniger Cu	0 mg
nach 1 stündigem Erhitzen	» 27.05,	» 0.329 g,	» »	» 7 »
nach 2 stündigem Erhitzen	» 27.30,	» 0.323 g,	» »	» 13 »
nach 4 stündigem Erhitzen	» 27.40,	» 0.318 g,	» »	» 18 »
nach 8 stündigem Erhitzen	» 27.85,	» 0.312 g,	» »	» 24 »

Dass hier nicht Zerstörung von Glucose, d. h. Ueberführung derselben in nicht mehr zur Reihe der Kohlehydrate gehörige Verbindungen stattfindet, sondern die Bildung dextrinartiger Producte, zeigt das wenn auch geringe Ansteigen der Polarisation bei gleichzeitiger Verminderung des Reductionsvermögens.

Die folgende Rechnung ergiebt, dass die beobachtete Reductionsverminderung der Glucose beim Erhitzen mit 1 procentiger Schwefelsäure ausreicht, die Verzögerung und Unvollständigkeit der Verzuckerung der Stärke unter gleichen Versuchsbedingungen zu erklären.

Der zeitliche Verlauf der Zunahme des Reductionsvermögens bei der Verzuckerung der Stärke muss wie beim Rohrzucker bestimmt

werden dadurch, dass die in der Zeiteinheit beobachtete Zunahme die Differenz der Wirkung der Inversion und Reversion darstellt.

Unter der, wie sich ergeben wird, wesentlich zu modificirenden Annahme, dass der Verlauf der eigentlichen Inversion auch hier dem Wilhelmy'schen Gesetze folge und unter der hier angenähert zulässigen Annahme, dass die Wirkung der Reversion der vorhandenen Glucosemenge proportional sei, ergiebt sich zunächst, wenn die Zeit mit t, die nach t-Stunden durch die Reductionsbestimmung gefundenen Procente Glucose mit x, die Inversionsconstante mit c und die Reversionsconstante, die sich aus den Versuchen mit reiner Glucose ergiebt, mit c' bezeichnet wird:

$$\frac{dx}{dt} = (1-x) - c'x = c - (c+c')x$$

$$\frac{dx}{c-(c+c')x} = dt$$

$$t = \int \frac{dx}{c-(c+c')x} + \text{Const.} = \frac{1}{c+c'} \lg \frac{1}{1-\frac{c+c'}{c}x}$$

Die Constante c wird aus dem ersten der von Allihn (loc. cit.) gegebenen Werthe, für den die Reversion noch verschwindend gering ist zu $c = \lg \frac{1}{1-0.16} = 0.0757$, die Constante c' aus dem bei vierstündigem Erhitzen der reinen Glucose gefundenen Werte zu $c' = \frac{1}{4} \cdot \lg \frac{1}{1-0.054} = 0.00602$ erhalten; die Gleichung erhält durch Einsetzen derselben die Form

$$t = 12.25 \lg \frac{1}{1-1.079\,x}.$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werthe für x sind in der folgenden Tabelle den von Allihn bei der Verzuckerung der Stärke gefundenen gegenüber gestellt.

t	x berechnet	x von Allihn gefunden
1	15.9	16.1
2	29.1	29.8
3	40.0	48.7
4	49.0	57.8
6	62.7	70.2
8	72.0	79.7
10	78.6	84.1
12	82.9	86.2
16	88.2	88
32	92.5	—
∞	92.7	—

Benutzt man statt der für 4 Stunden Erhitzungszeit gefundenen Constanten c' die aus dem Versuch mit 8 Stunden abgeleitete, so berechnet sich für $t = 16$, $x = 89.9$.

Die Gegenüberstellung zeigt, dass in der That der von Allihn als Endwerth gefundene mit den berechneten Endwerthen befriedigend übereinstimmt, dass dagegen die mittleren Zahlen völlig abweichen, indem die experimentell gefundenen Werthe nach der Mitte zu eine stärkere Beschleunigung zeigen.

Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass die Verzuckerung der Stärke auch abgesehen von der Wirkung der Reversion, wie bekannt, nicht ein einfacher Process ist, sondern dass die Stärke zunächst in Zwischenproducte [Dextrin, Maltose (?)] zerlegt wird, die dann erst weiter in Glucose zerfallen. Es führt also die invertirende Wirkung der Säure zunächst in der Hauptsache zu Producten von geringerem Reductionsvermögen, die erst weiterhin zerlegt werden und dann das schnellere Ansteigen der Reductionscurve hervorrufen. Im weiteren Verlauf tritt diese Wirkung wieder mehr und mehr zurück und das Ende der Reaction wird im wesentlichen durch die Wirkung der einfachen hydrolytischen Spaltung und die Gegenwirkung der Reversion bestimmt.

VIII. Ueber Dextrinbildung.

Ebenso wie für die Unvollständigkeit der Verzuckerung der Stärke bietet die Erscheinung der Reversion der Glucose auch eine zureichende Erklärung für den technisch wichtigen Process der Dextringewinnung nach Payen. Es wird hierbei Stärke mit 0.1—0.2 pCt. Salpetersäure und so viel Wasser, als zum Durchfeuchten der Masse erforderlich ist, angerührt, nach dem Ablaufen des überschüssigen sauren Wassers bei gelinder Wärme getrocknet und dann fast trocken auf Temperaturen über 100° erhitzt. Dass hierbei ein sehr zuckerarmes Dextrin erhalten wird, beruht nicht darauf, dass die geringen Säuremengen nicht stark genug wären, die Reaction überhaupt bis zur Zuckerbildung zu führen, sondern darauf, dass auch die gebildete Glucose in der sehr hohen Concentration und bei der hohen Temperatur bereits sehr schnell revertirt wird.

Es wurden 8.17 g Glucose mit 0.9 ccm Salpetersäure von 1.23 pCt. ½ Stunde auf 105—110° erhitzt; gefunden Pol. 26.2 statt 25.0; Cu = 0.1248 g statt 0.1600 g.

Ob die durch Reversion gebildeten dextrinartigen Verbindungen mit den wirklichen Zwischenproducten, die bei der Spaltung höhermolecularer Kohlenhydrate entstehen, identisch sind, habe ich bisher nicht festzustellen vermocht, halte es jedoch für wenig wahrscheinlich, da bei der Reversion für die Bindung zwischen der reactionsfähigen Hydroxyl- oder Cl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe eines anderen

Kohlenhydratmolekels zahllose Reactionsmöglichkeiten von anscheinend gleicher Berechtigung vorliegen. Dagegen kann es nach den vorstehenden Versuchen nicht bezweifelt werden, dass das käufliche Dextrin wie alle dextrinartigen Verbindungen, die durch starke Einwirkung von Säuren auf hochmoleculare Kohlenhydrate erhalten werden, zum Theil aus durch Reversion gebildeten Dextrinen (Glucosin u. s. w.) bestehen, und dass es der weiteren Untersuchung bedarf, um festzustellen, welche von den Eigenschaften des gewöhnlichen Dextrins dem Spaltungsproduct der Stärke und welche dem Reversionsproduct der Glucose und vielleicht auch der Maltose zukommen.

Eine Unterscheidung der eigentlichen und der durch Reversion entstandenen Dextrine wird sich möglicherweise auf die Beobachtung gründen lassen, dass das aus Lävulose erhaltene, oben beschriebene Lävulosin auch in verdünnter Lösung und durch starke Säuremengen nur langsam wieder invertirt wird, während Hönig und Schubert gefunden haben, dass das bei der hydrolytischen Spaltung des Inulins zu Anfang der Reaction gebildete Inulindextrin mit den durch Erhitzen von Inulin dargestellten Derivaten in seinen Eigenschaften übereinstimmt, und dass diese wie das Inulin selbst mit grösster Leichtigkeit durch Säuren und auch schon durch Wasser umgewandelt werden. Auch Grimaux und Lefèvre haben beobachtet, dass ihr Dextrin (Glucosin) durch Säuren nur sehr langsam wieder in Glucose zurückverwandelt wurde.

IX. Verzuckerung des Inulins.

Die schon von Dragendorf und von Kiliani hervorgehobene Leichtigkeit, mit der das Inulin invertirt wird und die hohe Reversionsgeschwindigkeit der Lävulose lassen die Verzuckerung des Inulins als das beste Beispiel für das Gegenspiel von Inversion und Reversion erscheinen. Den Verlauf der Spaltung bei Anwendung 18—20 procentiger Inulinlösungen und ½ procentiger Schwefelsäure haben bereits Hönig und Schubert näher studirt. Sie fanden, dass in weniger als einer Stunde das Maximum der Linksdrehung erreicht war und dass dann das Reductionsvermögen weiterhin nur noch sehr wenig zunahm; auch beobachteten dieselben, dass bei dem Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung ein dextrinartiges Product entstand, das sich wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol nicht isoliren liess und das sie, entsprechend der Anschauung über das Auftreten des Dextrins bei der Stärkeverzuckerung, als Zwischenproduct, d. h. als neben der Lävulose aus Inulin entstehendes Spaltungsproduct auffassten.

Versuche über die hydrolytische Spaltung des Inulins nach den für die Inversion des Zuckers aufgefundenen Grundsätzen, also in

hochprocentiger Lösung mit minimalen Säuremengen, zeigten durch den Vergleich mit den für reine Lävulose erhaltenen Werthen, dass die scheinbare Unvollständigkeit der hydrolytischen Spaltung natürlich ebenfalls auf Reversion beruht und dass diese scheinbare Unvollständigkeit für 80procentige Lösungen bei Anwendung der grade erforderlichen Säuremenge nicht wesentlich stärker auftrat, als sie Hönig und Schubert auch in verdünnter Lösung bei Anwendung eines entbehrlichen Säureüberschusses beobachtet hatten.

Es wurden je 3.5 g käuflichen Inulins (Wassergehalt 9.1 pCt., Aschengehalt 0.26 pCt.) entsprechend 3.175 g reiner Substanz mit wechselnden Säuremengen im siedenden Wasser erhitzt; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, die erhitzten Substanzen wurden jedesmal zu 100 ccm aufgefüllt, polarisirt und in einzelnen Fällen mit je 5 ccm der Lösung das Reductionsvermögen bestimmt.

I. Versuche mit 70procentiger Lösung.

pCt. HCl auf Inulin	15 Minuten pCt.	25 Minuten pCt.
0.11	P — 12.7 Cu 0.2326 g	P — 14.0 Cu 0.2500 g
0.216	P — 13.8	—
0.324	P — 12.9	—

II. Versuche mit 80procentiger Lösung.

pCt. HCl auf Inulin	15 Minuten pCt.	25 Minuten pCt.	35 Minuten pCt.
0.11	— 13.0 0.2500 g	— 13.3 0.2480 g	— 12.8 —
0.088	— 12.2 0.227 g	— 12.9 0.219 g	— —
0 066	— 9.6 0.1115 g	— —	— —
0.044	— 8.4 0.042 g	— —	— —
—	— 7.2 0.0081 g	— —	— —

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass bei der hydrolytischen Spaltung in 80 procentiger Lösung mit der angegebenen Säuremenge nach 25—30 Minuten das Maximum der Linksdrehung erreicht ist und dass sich aus dem zugehörigen Werthe für das Reductionsvermögen berechnet, dass sich alsdann etwa 86 pCt. der theoretischen Zuckermenge gebildet hat. Aus den Versuchsdaten von Hönig und Schubert ergiebt sich, dass dieselben bei Verwendung einer 17 procentigen Lösung eine Verzuckerung zu 91 pCt., bei Verwendung einer 4.62 procentigen Lösung eine Verzuckerung zu 93.8 pCt. erhalten hatten, berechnet aus dem Reductionsvermögen beim Maximum der Linksdrehung.

X. Darstellung der Lävulose.

Der Erste, der die Lävulose in Krystallen erhalten hatte, Jungfleisch, gewann dieselbe durch 120stündiges Erhitzen mit Wasser und vorsichtiges Concentriren der Lösung zur Syrupdicke und Behandeln derselben mit kaltem absolutem Alkohol. Herzfeld schrieb 10stündiges Erhitzen des Inulins in 20procentiger Lösung mit ½procentiger Schwefelsäure vor, vermochte aber aus den eingedickten Syrupen luftbeständige Krystalle von dem richtigen Drehungsvermögen nicht zu erhalten. Hönig und Schubert zeigten, dass das Inulin in 18—20procentiger Lösung mit ½procentiger Schwefelsäure im Maximum eine Stunde zur Vollendung der Verzuckerung zu erhitzen sei und dann nach dem Neutralisiren langsam auf mässig angeheiztem Wasserbade eingedampft werden müsse, um aus Alkohol Krystalle zu liefern; wir verdanken dieser schönen Arbeit die Feststellung der physikalischen Constanten der wichtigen Zuckerart und den endgiltigen Nachweis der Identität der aus Inulin und aus Rohrzucker entstehenden Lävulose.

Die Reindarstellung der Lävulose bietet um so grössere Schwierigkeiten, je länger die Lösung der Einwirkung der starken Säure ausgesetzt war, je mehr Reversionsproducte also gebildet worden sind. Auch beim Eindampfen der neutralisirten Lösungen ist die grösste Vorsicht nothwendig, da bei einigermaassen höherer Temperatur die Syrupe sich schnell tiefdunkel färben und die nie ganz vermeidliche Condensation beim Ueberhitzen der Syrupe sehr erheblich stärker wird, so dass krystallisirte Lävulose dann kaum mehr daraus zu erhalten ist.

Die oben angeführten Versuche über die hydrolytische Spaltung des Inulins in concentrirter Lösung ermöglichen es, direct und leicht einen hochconcentrirten, fast reinen Lävulosesyrup zu erhalten, der durch einmaliges Umkrystallisiren in reichlicher Ausbeute chemisch reine Lävulose liefert.

Die Ausführung des Darstellungsverfahrens, nach welchem die Lävulose von allen Monosen bei weitem am leichtesten und schnellsten rein aus ihrer Muttersubstanz gewonnen werden kann, gestaltet sich folgendermaassen:

Für die Umwandlung von ganz reinem, aschefreiem Inulin sind sehr geringe Säuremengen anzuwenden und zwar ebenso wie für die Inversion des Zuckers 0.01 pCt.; für Inulin bis 0.2 pCt. Aschengehalt ist etwa die Hälfte, für Inulin von 0.2—0.4 pCt. Aschengehalt $^4/_{10}$ der Asche an Salzsäure zu nehmen; eine weitere Reinigung des käuflichen Inulins, wenn der Aschengehalt nicht höher ist als 0.4 pCt., ist für die Darstellung von Lävulose überflüssig.

In einem Erlenmeyer'schen Kolben von $^1/_2$ L Inhalt werden 50 ccm Wasser und die nach obigen Angaben auf den Aschengehalt berechnete Menge Normalsalzsäure (z. B. für 0.26 pCt. Asche 5 ccm Normalsalzsäure) gegeben und 200 g käuflichen Inulins eingeschüttet; es empfiehlt sich nicht, Wasser und Säure auf das bereits im Kolben befindliche Inulin zu geben, da die geringe Flüssigkeitsmenge nicht hinreicht, das Inulin vollständig zu benetzen und dann das am Boden liegende unbenetzte Inulin sehr fest anbackt. Unter öfterem Umrühren wird die Masse in dem durch einen Kork leicht verschlossenen Kolben in siedendem Wasser erhitzt (die Temperatur auf dem Wasserbade genügt nicht), wobei sie erweicht und sich schnell in einen dünnflüssigen Syrup verwandelt. Nach etwa halbstündiger Digestion, vom Beginn des Erweichens der ganzen Masse an gerechnet, ist die hydrolytische Spaltung bis zum Optimum vorgeschritten und der weiteren Einwirkung der Säure wird durch Einrühren von etwas überschüssigem kohlensaurem Kalk oder der berechneten Menge Bikarbonat ein Ziel gesetzt.

Der kaum gefärbte Syrup, in dem noch einige wenige Klümpchen unverzuckertes Inulin schwimmen dürfen, wird in 1 L angewärmten käuflichen absoluten Alkohols gegossen, die Lösung mit einer Messerspitze Blutkohle versetzt, nach 12stündigem Stehen von der geringen Menge abgeschiedenen Syrups abgegossen und filtrirt.

Einige Fruchtzuckerkryställchen, für deren gütige Ueberlassung ich Herrn Prof. B. Tollens zu grossem Danke verpflichtet bin, in diese farblose alkoholische Lösung eingetragen, genügten, um eine Krystallisation ganz weisser und vollkommen reiner Lävulose beginnen zu lassen.

Da sich jedoch aus dieser Lösung, die noch die gesammte Wassermenge des Syrups enthält, verhältnissmässig wenig abscheidet, wird die filtrirte alkoholische Lösung am besten sofort unter gelindem Erwärmen in vacuo bis zum dicken Syrup eingedampft. Der zurückbleibende, ganz helle, noch stark alkoholartige Syrup schmeckt rein süss, beginnt nach dem Einrühren einiger Fruchtzuckerkryställchen

in vacuo über Schwefelsäure sofort zu erstarren und hat sich in 2 bis 3 Tagen in eine rein weisse, körnige Masse verwandelt, die wie der durch Auskrystallisiren von Glukose fest gewordene Invertzucker aussieht. Das Abdampfen des Alkohols bei gelinder Wärme zur Entwässerung des Syrups ist dem von Jungfleisch für den gleichen Zweck empfohlenen Anrühren mit kaltem absoluten Alkohol vorzuziehen, weil es keinen Verlust an Lävulose bedingt.

Der so erhaltene dicke Syrup oder die erstarrte Krystallmasse werden in der 3—4fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst; nach 12stündigem Stehen wird die Lösung abgegossen. Beim Eintragen einiger Fruchtzuckerkryställchen in die klare Lösung und Reiben mit einem Glasstabe beginnt sofort die Krystallisation, und nach 24 Stunden hat sich $^1/_3$, nach weiteren 3 Tagen noch $^1/_6$ des angewandten Syrups an völlig reiner, wasserfreier Lävulose abgeschieden; weitere Mengen lassen sich durch Eindampfen der farblosen Mutterlaugen bei gelinder Wärme erhalten.

Die hydrolytische Spaltung in concentrirter Lösung unter Anwendung minimaler Säuremengen, die für jedes Kohlehydrat besonders bestimmt werden müssen und unter Berücksichtigung des Aschengehaltes der Substanz, dürfte auch für die Darstellung der andern Monosen mit Vortheil Anwendung finden können. Wenn die Versuchsbedingungen richtig gewählt sind, wird meist die Reversion bei der hydrolytischen Spaltung concentrirter Lösungen geringer sein, als beim Eindampfen verdünnter Lösungen auf die gleiche Concentration; überdies wird die Reversion beim Eindampfen neutralisirter Lösungen meist zu Producten führen, die den Monosen näher stehen und deshalb schwerer von ihnen zu trennen sind. Vor allem aber bietet die hydrolytische Spaltung in concentrirter Lösung den Vortheil, weitaus bequemer und rascher zum Ziele zu führen; auch hat man es in der Hand, falls das Ausgangsproduct von der Monose leichter zu trennen ist, als die Reversionsproducte, durch partielle hydrolytische Spaltung die Reversion, die ja erst gegen Ende des Processes stark zunimmt, fast ganz zurücktreten zu lassen.

Für reinere Ausgangsmaterialien empfiehlt sich die Anwendung der Salzsäure, da hier die erforderlichen Mengen im allgemeinen so gering werden, dass sie als freie Säure, Kochsalz oder Chlorcalcium die Reindarstellung der Producte nicht stören. Bei aschereicheren Substanzen wird man Schwefelsäure verwenden und dieselbe mittels Calciumcarbonat entfernen, wenn eine Reinigung des erhaltenen Syrups durch Lösen in Alkohol nachfolgt; für aschereichere Producte endlich, die nur aus Wasser umkrystallisirt werden sollen, wird man wegen der Löslichkeit des Gypses Flusssäure vorziehen, die auch concentrirten Lösungen durch Calciumcarbonat leicht entzogen werden kann; heisse 70—80 procentige Zuckerlösungen lassen sich unter starkem

Saugen leicht filtriren, zumal, wenn es sich um die Trennung von geringen Mengen Niederschlag handelt.

Versuche über die Inversion und Reversion des Milchzuckers, die dem Abschlusse nahe sind, werden Gegenstand einer folgenden Abhandlung sein.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. A. Kollrepp, der mich bei der Durchführung der beschriebenen Versuche auf's eifrigste unterstützt hat, an dieser Stelle verbindlichst zu danken.

Berlin, im Juni 1890.

Berichtigung:

Jahrg. XXIII, No. 10, S. 1666, Z. 11 v. o. lies: »fast unlöslich«.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Juli 1890, 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.